

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18607

(P2004-18607A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 63/60

C08G 63/78

C08K 3/00

C08L 67/00

C08L 81/02

F I

C08G 63/60

C08G 63/78

C08K 3/00

C08L 67/00

C08L 81/02

テーマコード (参考)

4J002

4J029

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-173508 (P2002-173508)

(22) 出願日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

レーザーディスク

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 真壁 芳樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 北島 敦雄

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 立川 浩司

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶性ポリエステル、その製造方法および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、発生ガス、異物が少なく成形性に優れ、高強度で流動性に優れた電気電子部品などの射出成形材料として好適な液晶性ポリエステルを提供せんとするものである。

【解決手段】 p-オキシベンゾエート単位、4, 4'-ジオキシビフェニル単位、1, 4-ジオキシベンゼン単位、テレフタレート単位およびイソフタレート単位から構成され、特定の組成比であり、数平均分子量が1000以上である液晶性ポリエステルおよびその液晶性ポリエステルとその他の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物、その液晶性ポリエステルまたは熱可塑性樹脂組成物と充填材からなる液晶性ポリエステル組成物。

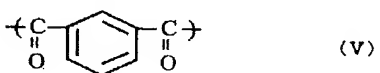
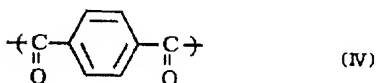
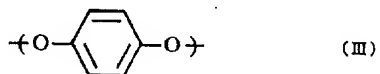
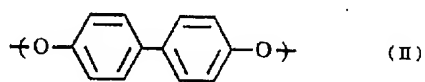
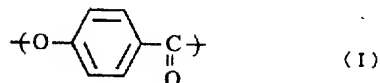
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成され、構造単位 (I) が (I)、(II) および (III) の合計に対して 55 モル % 以上 80 モル % 以下であり、構造単位 (II) が (II) および (III) の合計に対して 50 モル % より大きく 60 モル % 以下であり、構造単位 (IV) が (IV) および (V) の合計に対して 0 モル % より大きく 30 モル % 未満であり、構造単位 (II) および (III) の合計と (IV) および (V) の合計が実質的に等モルであり、数平均分子量が 1,000 以上であることを特徴とする液晶性ポリエステル。

【化 1】



【請求項 2】

単位 (I) が (I)、(II) および (III) の合計に対して 70 モル % 以上 80 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶性ポリエステル。

【請求項 3】

構造単位 (IV) が (IV) および (V) の合計に対して 15 モル % 以上 30 モル % 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の液晶性ポリエステル。

【請求項 4】

温度 300℃、剪断速度 1,000/s で測定した熔融粘度が 10~200 Pa・s であることを特徴とする請求項 1~3 いずれか記載の液晶性ポリエステル。

【請求項 5】

請求項 1~4 いずれか記載の液晶性ポリエステル 1~99 重量 % とその他の熱可塑性樹脂 99~1 重量 % とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1~4 いずれか記載の液晶性ポリエステル 40~99 重量 % とその他の熱可塑性樹脂 60~1 重量 % とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

その他の熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである請求項 5 または 6 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

液晶性ポリエステル 100 重量部に対して、充填材 25~300 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1~4 いずれか記載の液晶性ポリエステル組成物。

【請求項 9】

液晶性ポリエステルおよびその他の熱可塑性樹脂の合計 100 重量部に対して、充填材 25～300 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 5～7 いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】

p-ヒドロキシ安息香酸および 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルを製造する方法であって、p-ヒドロキシ安息香酸の使用量が p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびヒドロキノンの合計使用量に対して 55 モル % 以上 80 モル % 以下であり、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびヒドロキノンの合計使用量に対して 50 モル % より大きく 60 モル % 以下であり、テレフタル酸の使用量がテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量に対して 0 モル % より大きく 30 モル % 未満であり、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびヒドロキノンの合計使用量とテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量が実質的に等モルであり、無水酢酸の使用量が p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびヒドロキノンのフェノール性水酸基の合計の 1.05 当量未満であることを特徴とする液晶性ポリエステルの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、発生ガス、異物が少なく成形性に優れ、高強度である液晶性ポリエステルに関するものである。さらに低温で溶融成形可能で他の熱可塑性樹脂との相溶性に優れ、高強度の熱可塑性樹脂組成物が得られる液晶性ポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発され市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶性ポリエステルなどの液晶性ポリマーが優れた成形性と機械的性質を有する点で注目され、電気・電子部品用途を中心とした射出成形品用途で需要が拡大している。

30

【0003】

液晶性ポリマーとして p-ヒドロキシ安息香酸と 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびテレフタル酸からなる液晶性ポリエステルが古くから知られているが、耐熱性に優れるものの成形加工温度が高過ぎるという欠点があった。そこで成形加工温度を下げたり、他の特徴を付与するためにヒドロキノンやイソフタル酸を共重合する試みがなされている（特開昭 60-38425 号公報、特開昭 63-39918 号公報、特開昭 63-57633 号公報、特開平 3-52921 号公報、特開平 3-501749 号公報、特開平 10-95839 号公報、特開 2001-2766 号公報、特開 2001-114876 号公報）。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの液晶性ポリエステルでは成形加工温度がまだ高く発生ガスや高融点異物が多く、成形品表面にフクレが発生したり、連続成形すると突然ショートショットが発生するなどの問題があり、品質に優れる成形品を安定して得ることができなかった。

【0005】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、発生ガス、異物が少なく成形性に優れ、高強度の液晶性ポリエステル成形品を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造単位組成比にすることにより成形加工温度を下げる事が可能となるだけでなく、飛躍的に発生ガス、異物が減少するため成形性が大幅に向上し成形品表面のフクレ、連続成形時のランダムショートが極めて少なくなり、かつ、得られた成形品の強度に優れた液晶性ポリエステルが得られることを見だし、本発明に到達した。

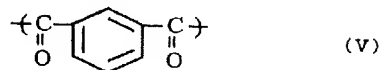
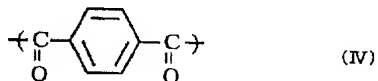
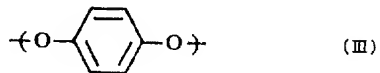
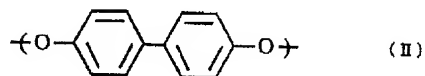
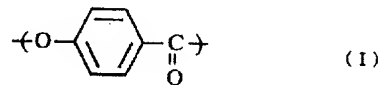
【0007】

すなわち、本発明は

(1) 下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成され、構造単位 (I) が (I)、(II) および (III) の合計に対して 55 モル % 以上 80 モル % 以下であり、構造単位 (II) が (II) および (III) の合計に対して 50 モル % より大きく 60 モル % 以下であり、構造単位 (IV) が (IV) および (V) の合計に対して 0 モル % より大きく 30 モル % 未満であり、構造単位 (II) および (III) の合計と (IV) および (V) の合計が実質的に等モルであり、数平均分子量が 1,000 以上であることを特徴とする液晶性ポリエステル、

【0008】

【化2】



【0009】

(2) 単位 (I) が (I)、(II) および (III) の合計に対して 70 モル % 以上 80 モル % 以下であることを特徴とする (1) 記載の液晶性ポリエステル、

(3) 構造単位 (IV) が (IV) および (V) の合計に対して 15 モル % 以上 30 モル % 未満であることを特徴とする (1) または (2) 記載の液晶性ポリエステル、

(4) 温度 300℃、剪断速度 1,000/s で測定した熔融粘度が 10~200 Pa・sであることを特徴とする (1)~(3) いずれか記載の液晶性ポリエステル、

(5) (1)~(4) いずれか記載の液晶性ポリエステル 1~99 重量 % とその他の熱可塑性樹脂 99~1 重量 % とからなる熱可塑性樹脂組成物、

(6) (1)~(4) いずれか記載の液晶性ポリエステル 40~99 重量 % とその他の熱可塑性樹脂 60~1 重量 % とからなる熱可塑性樹脂組成物、

(7) その他の熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである (5) または (6) 記載の熱可塑性樹脂組成物、

(8) 液晶性ポリエステル 100 重量部に対して、充填材 25~300 重量部を配合してなることを特徴とする (1)~(4) いずれか記載の液晶性ポリエステル組成物、

(9) 液晶性ポリエステルおよびその他の熱可塑性樹脂の合計100重量部に対して、充填材25～300重量部を配合してなることを特徴とする(5)～(7)いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物

(10) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルを製造する方法であって、p-ヒドロキシ安息香酸の使用量がp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量に対して55モル%以上80モル%以下であり、4,4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量に対して50モル%より大きく60モル%以下であり、テレフタル酸の使用量がテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量に対して0モル%より大きく30モル%未満であり、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量とテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量が実質的に等モルであり、無水酢酸の使用量がp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンのフェノール性水酸基の合計の1.05当量未満であることを特徴とする液晶性ポリエステルの製造方法を提供するものである。

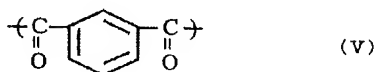
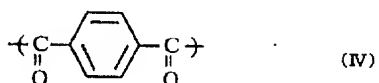
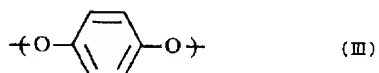
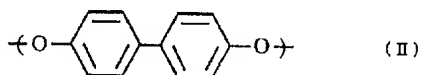
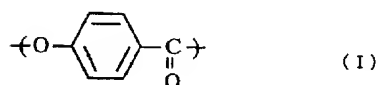
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の液晶性ポリエステルは、下記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)からなる液晶性ポリエステルである。

【0011】

【化3】



【0012】

上記構造単位(I)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位であり、構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位を、構造単位(III)はハイドロキノンから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸から生成した構造単位を、構造単位(V)はイソフタル酸から生成した構造単位を各々示す。

【0013】

本発明の液晶性ポリエステルは構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)の組成比を厳密に規定することにより、特に(II)および(III)の組成比および(IV)および(V)の組成比を特定の範囲とし、それを組み合わせることにより、

成形加工温度を下げることができ、発生ガス、異物が少なく、強度が高くなる。

【0014】

すなわち、構造単位(I)は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して55モル%以上80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以上80モル%以下である。また、構造単位(II)は構造単位(II)および(III)の合計に対して50モル%より大きく60モル%以下であり、より好ましくは50モル%より大きく55モル%以下である。また、構造単位(IV)は構造単位(IV)および(V)の合計に対して0モル%より大きく30モル%未満であり、より好ましくは15モル%以上30モル%未満である。構造単位(II)および(III)の合計と(IV)および(V)の合計が実質的に等モルであるが、ポリマーの末端基を調節するためにカルボン酸成分またはヒドロキシル成分を過剰に加えてもよい。すなわち「実質的に等モル」とは、末端を除くポリマー主鎖を構成するユニットとしては等モルであるが、末端を構成するユニットとしては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。

10

【0015】

本発明の液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)～(V)を構成する成分以外に2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸および4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、クロルヒドロキノン、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4'-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族ジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール等の脂肪族、脂環式ジオールおよび6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、m-ヒドロキシ安息香酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、p-アミノ安息香酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸などの芳香族アミノカルボン酸、1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン、p-アミノフェノールなどの芳香族ヒドロキシルアミンなどを本発明の構造単位の特異的な組成比を逸脱することなく、本発明の特徴を損なわない程度の範囲でさらに共重合せしめることができる。

20

30

【0016】

本発明において使用する上記液晶性ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0017】

例えば、上記液晶性ポリエステルの製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。

40

(1) p-アセトキシ安息香酸および4, 4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸縮重合反応によって液晶性ポリエステルを製造する方法。

(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮重合反応によって液晶性ポリエステルを製造する方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび4, 4'-ジヒドロキシビフェ

50

ニル、ハイドロキノンの芳香族ジヒドロキシ化合物とテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により液晶性ポリエステルを製造する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸およびテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させて、それぞれジフェニルエステルとした後、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応により液晶性ポリエステルを製造する方法。

【0018】

なかでも p-ヒドロキシ安息香酸および 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルを製造する方法が好ましく、その反応系に原料を仕込むとき、p-ヒドロキシ安息香酸の使用量が p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量に対して 55モル%以上 80モル%以下であり、70モル%以上 80モル%以下であることが好ましい。また、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量に対して 50モル%より大きく 60モル%以下であり、50モル%より大きく 55モル%以下であることが好ましく、テレフタル酸の使用量がテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量に対して 0モル%より大きく 30モル%未満であり、15モル%以上 30モル%未満であることが好ましい。さらに、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンの合計使用量とテレフタル酸およびイソフタル酸の合計使用量は、実質的に等モルである。無水酢酸の使用量は、p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンのフェノール性水酸基の合計の 1.05当量未満であることが好ましく、1.03当量以下であることがより好ましく、下限については 0.90当量以上であることが好ましい。

【0019】

本発明の液晶性ポリエステルを脱酢酸重縮合反応により製造する際に、液晶性ポリエステルの熔融温度で減圧下反応させ、重縮合反応を完了させる熔融重合法が好ましい。例えば、所定量の p-ヒドロキシ安息香酸および 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸、無水酢酸を攪拌翼、留出管を備えた反応容器中に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 130~300℃の範囲で 2~6時間反応させアセチル化させた後、液晶性ポリエステルの熔融温度（例えば、250~350℃の範囲）まで昇温し、1.0mmHg（133Pa）まで減圧し、重縮合反応を完了させる方法が挙げられる。得られたポリマーはその熔融温度で反応容器内を 2.0kg/cm²（0.2MPa）に加圧し、反応容器下部に設けられた吐出口よりストランド状に吐出することができる。熔融重合法は均一なポリマーを製造するために有利な方法であり、ガス発生量がより少なく、異物量のより少ない優れたポリマーを得ることができ、好ましい。

【0020】

本発明の液晶性ポリエステルを製造する際に、固相重合法により重縮合反応を完了させることも可能である。例えば、本発明の液晶性ポリエステルのポリマーまたはオリゴマーを粉碎機で粉碎し、窒素気流下、または、減圧下、液晶性ポリエステルの融点-5~融点-50℃（例えば、200~300℃）の範囲で 1~50時間加熱し、重縮合反応を完了させる方法が挙げられる。固相重合法は高重合度のポリマーを製造するための有利な方法である。

【0021】

液晶性ポリエステルの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することもできる。

【0022】

本発明の液晶性ポリエステルは、数平均分子量は 1,000以上であり、好ましくは 5,000~100,000、より好ましくは 20,000~50,000の範囲である。ま

た、分子量 1,000 未満の成分の含有率は 1 重量 % 以下であることが好ましい。

【0023】

なお、この数平均分子量は液晶性ポリエステルが可溶な溶媒を使用して GPC-LS (ゲル浸透クロマトグラフィー光散乱) 法により測定することが可能である。

【0024】

また、本発明における液晶性ポリエステルの熔融粘度は 1~200 Pa・s が好ましく、10~200 Pa・s がより好ましく、さらには 10~100 Pa・s が特に好ましい。

【0025】

なお、この熔融粘度は 300℃ の条件で、ずり速度 1,000/s の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0026】

本発明で用いられるその他の熱可塑性樹脂は、加熱により可塑性を有することにより成形加工できる樹脂のことであり、上記液晶性ポリエステル以外のものである。

【0027】

その具体例としては、例えば、非液晶性半芳香族ポリエステル、非液晶性全芳香族ポリエステル (ポリアリレート) などの非液晶性ポリエステル、ポリカーボネート、脂肪族ポリアミド、脂肪族-芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミドなどのポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどのオレフィン系重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABS などのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエーテルエラストマー等のエラストマーから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物が挙げられる (“/” は共重合を表す。以下同じ)。

【0028】

さらに非液晶性半芳香族ポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ 1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレートおよびポリエチレン-1,2-ビス (フェノキシ) エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレートおよびポリシクロヘキサレンジメチレンテレフタレート/イソフタレートなどの共重合ポリエステル等が挙げられる。

【0029】

また、ポリアミドの具体例としては、例えば環状ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合物、ジカルボン酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン 6、ナイロン 4・6、ナイロン 6・6、ナイロン 6・10、ナイロン 6・12、ナイロン 11、ナイロン 12 などの脂肪族ポリアミド、ポリ (メタキシレンアジパミド)、ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ (ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド、ポリ (テトラメチレンイソフタルアミド)、ポリ (メチルペンタメチレンテレフタルアミド) などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体が挙げられ、共重合体として例えばナイロン 6/ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン 66/ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン 6/ナイロン 6・6/ポリ (ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリ (ヘキサメチレンイソフタルアミド)/ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン 6/ポリ (ヘキサメチレンイソフタルアミド)/ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン 12/ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ (メチルペンタメチレンテレフタルアミド)

ド) / ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド) などを挙げるができる。なお、共重
合の形態としてはランダム、ブロックいずれでもよいが、ランダムが好ましい。

【0030】

上述したその他の熱可塑性樹脂のうち機械的性質、成形性などの点からポリブチレンテレ
フタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレ
フタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートな
どの非液晶性ポリエステル、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン12、ナイロン4・
6、ポリノナンメチレンテレフタルアミド、ナイロン6 / ポリ (ヘキサメチレンテレフタ
ルアミド)、ナイロン66 / ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン6 / ナ
イロン6・6 / ポリ (ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリ (ヘキサメチレンイソフ
タルアミド) / ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン6 / ポリ (ヘキサメ
チレンイソフタルアミド) / ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン12 /
ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン6 / ナイロン6・6 / ポリ (ヘキサ
メチレンイソフタルアミド)、ポリ (メチルペンタメチレンテレフタルアミド) / ポリ (ヘ
キサメチレンテレフタルアミド) などのポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレ
ンスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、ポリフェニレン
オキシド、フェノキシ樹脂、から選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく用いる
ことができる。

10

【0031】

そのなかでもポリフェニレンスルフィド (PPS) を特に好ましく用いることができる。

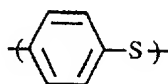
20

【0032】

本発明で用いるPPSは、下記構造式で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【0033】

【化4】



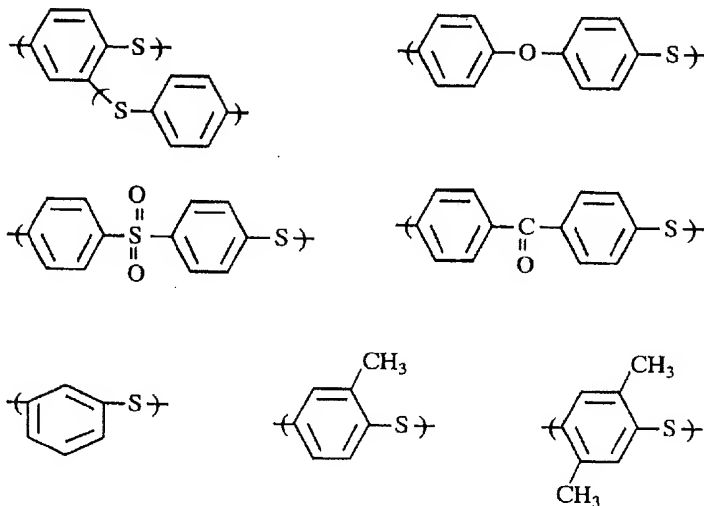
【0034】

耐熱性の観点から上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更
には90モル%以上含む重合体が好ましい。また、PPSはその繰り返し単位の30モル
%以下が下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

30

【0035】

【化5】



40

50

【0036】

かかるPPSは通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法、あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPSを空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0037】

PPSの加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃である。また、加熱処理時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0038】

PPSを窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法として、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0039】

本発明に用いるPPSは脱イオン処理を施されたPPSであることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【0040】

PPSを有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法として以下の方法が例示できる。洗浄に用いる有機溶媒として、PPSを分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどが好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上を混合して使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPSを洗浄の際の洗浄温度は特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPSは残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0041】

PPS樹脂を熱水で洗浄処理する場合の具体的方法として以下の方法が例示できる。熱水洗浄によるPPSの好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPSを投入し、常圧であるいは压力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPSと水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS200g以下の浴比が選択される。

【0042】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法として以下の方法が例示できる。酸処理方法として酸または酸の水溶液にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPSは残留している酸または塩などを除去するために、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPSの好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

【0043】

本発明で用いられるPPSの熔融粘度は特に制限はないが、通常5~1,000Pa・s(300℃、剪断速度1,000/s)のものが好ましく使用され、10~600Pa・sの範囲がより好ましい。

【0044】

液晶性ポリエステルとその他の熱可塑性樹脂の配合比は、両者の合計を100重量%として、液晶性ポリエステル1~99重量%に対し、その他の熱可塑性樹脂99~1重量%であり、好ましくは液晶性ポリエステル40~99重量%に対し、その他の熱可塑性樹脂60~1重量%であり、より好ましくは液晶性ポリエステル50~99重量%に対し、その他の熱可塑性樹脂50~1重量%である。

【0045】

本発明においては、液晶性ポリエステルまたは熱可塑性樹脂組成物の機械強度その他の特性を付与するために、さらに充填材を配合することが可能である。充填材は特に限定されるものでないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材を使用することができる。具体的には例えば、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維や液晶性ポリエステル繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状、ウイスキー状充填材、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウムおよびグラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填材が挙げられる。本発明に使用される上記の充填材は、その表面を公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

【0046】

これら充填材のなかで特にガラス繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものならば特に限定はなく、例えば、長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランドおよびミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、これらのうち2種以上を併用して使用することもできる。本発明で使用されるガ

ラス繊維としては、弱アルカリ性のものが機械的強度の点で優れており、好ましく使用できる。また、ガラス繊維はエポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系が特に好ましい。またシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。

【0047】

なお、ガラス繊維は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

【0048】

充填材の配合量は、液晶性ポリエステル100重量部に対し、通常25～300重量部であり、好ましくは30～250重量部、より好ましくは30～100重量部である。

【0049】

また、液晶性ポリエステルに対し、その他の熱可塑性樹脂を配合する場合には、両者の合計100重量部に対して充填材の配合量は、通常25～300重量部であり、好ましくは30～250重量部、より好ましくは30～100重量部である。

【0050】

さらに、本発明の液晶性ポリエステルまたは熱可塑性樹脂組成物には、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート）、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料および顔料を含む着色剤、導電剤あるいは着色剤としてカーボンブラック、結晶核剤、可塑剤、難燃剤（臭素系難燃剤、磷系難燃剤、赤燐、シリコン系難燃剤など）、難燃助剤、および帯電防止剤などの通常の添加剤、熱可塑性樹脂以外の重合体を配合して、所定の特性をさらに付与することができる。

【0051】

これらの添加剤や重合体を配合する方法は、熔融混練によることが好ましく、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、180～350℃、より好ましくは250～320℃の温度で熔融混練して液晶性ポリエステル組成物または熱可塑性樹脂組成物とすることができる。その際には、1）液晶性ポリエステル、その他の熱可塑性樹脂、充填材およびその他の添加剤との一括混練法、2）まずその他の熱可塑性樹脂に液晶性ポリエステルを高濃度を含む液晶性樹脂組成物（マスターペレット）を作成し、次いで規定の濃度になるようにその他の熱可塑性樹脂、充填材およびその他の添加剤を添加する方法（マスターペレット法）、3）液晶性ポリエステルとその他の熱可塑性樹脂を一度混練し、ついで充填材およびその他の添加剤を添加する分割添加法など、どの方法を用いてもかまわない。

【0052】

かくして得られる本発明の液晶性ポリエステルおよび熱可塑性樹脂組成物は、発生ガス、異物が少なく成形性に優れており、成形品表面のフクレ発生が少なく、連続成形してもランドムショートが発生することが極めて少なくなる。さらに本発明の液晶性ポリエステルは180～350℃、より好ましくは250～320℃という低温で熔融成形可能であり、その他の熱可塑性樹脂と混練する場合にポリマーが分解せずに混合することが可能であり、相溶性に優れた高強度の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0053】

さらには本発明の液晶性ポリエステルおよび熱可塑性樹脂組成物は、薄肉流動性、強度に優れており、通常の射出成形、押出成形、プレス成形などの成形方法によって、優れた表面外観（色調）および機械的性質、耐熱性、難燃性を有する三次元成形品、シート、容器、パイプ、フィルムなどに加工することが可能である。なかでも流動性、低ガス性に優れることから射出成形により得られる電気・電子部品用途に適している。

【0054】

このようにして得られた液晶性ポリエステルおよび熱可塑性樹脂組成物は、例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品などに用いることができる。フィルムとして用いる場合は磁気記録媒体用フィルム、写真用フィルム、コンデンサー用フィルム、電気絶縁用フィルム、包装用フィルム、製図用フィルム、リボン用フィルム、シート用途としては自動車内部天井、ドアトリム、インストロメントパネルのパッド材、バンパーやサイドフレームの緩衝材、ボンネット裏等の吸音パッド、座席用材、ピラー、燃料タンク、ブレーキホース、ウインドウオッシャー液用ノズル、エアコン冷媒用チューブおよびそれらの周辺部品に有用である。

【0055】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明の骨子は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

実施例1

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸793g(5.74モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル203g(1.09モル)、ヒドロキノン115g(1.04モル)、テレフタル酸103g(0.62モル)、イソフタル酸251g(1.51モル)および無水酢酸1052g(フェノール性水酸基合計の1.03当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で2時間反応させた後、250℃まで2.5時間で昇温し、1時間保持後さらに1.5時間で320℃まで昇温した。その後1.5時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に30分間反応を続け重縮合を完了した。最終重合温度FBTは328℃であった。次に反応容器内を2.0kg/cm²(0.2MPa)に加圧し、直径5mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリ

マーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズした。

【0057】

この液晶性ポリエステル(A-1)はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して73モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して51モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して29モル%からなり、 T_m (液晶性ポリエステルの融点)は285℃で、数平均分子量40,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、高化式フローテスターを用い、温度300℃、切断速度1,000/sで測定した熔融粘度が50Pa・sであった。

10

【0058】

なお、融点(T_m)は示差熱量測定において、ポリマーを室温から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})の観測後、 $T_{m1} + 20$ ℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})とした。

【0059】

また、分子量は液晶性ポリエステルが可溶な溶媒であるペンタフルオロフェノールを使用してGPC-LS(ゲル浸透クロマトグラフィー光散乱)法により測定し、数平均分子量および、分子量分布を求めた。

【0060】

液晶性ポリエステルのペレットを熱風乾燥後下記評価を行った。

20

(1) ガス発生量

熱重量測定装置パーキンエルマー社製TGA7を用いて液晶性ポリエステルのペレット1個(約10mg)を窒素気流下において液晶性ポリエステルの融点+10℃で40分保持した時の加熱減量を測定した。液晶性ポリエステルA-1の加熱減量は0.12%であった。

(2) 異物量

液晶性ポリエステルの融点+10℃で加熱し100μm厚のプレスフィルムを作成し、20mm×20mm四方中にある0.1mm直径以上の大きさの異物数を数えた。液晶性ポリエステルA-1の異物数は0個であった。

30

【0061】

実施例2

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸829g(6.00モル)、4,4'-ジオキシビフェニル205g(1.10モル)、ヒドロキノン99g(0.90モル)、テレフタル酸66g(0.40モル)、イソフタル酸266g(1.60モル)および無水酢酸1052g(フェノール性水酸基合計の1.03当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で2時間反応させた後、250℃まで2.5時間で昇温し、1時間保持後さらに1.5時間で320℃まで昇温した。その後1.5時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に30分間反応を続け重縮合を完了した。最終重合温度FBTは328℃であった。次に反応容器内を2.0kg/cm²(0.2MPa)に加圧し、直径5mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズした。

40

【0062】

この液晶性ポリエステル(A-2)はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して75モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して55モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して20モル%からなり、 T_m は276℃で、数平均分子量42,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、切断速度1,000/sで測定した熔融粘度が

50

55 Pa・sであった。また、液晶性ポリエステルA-2の加熱減量は0.14%、異物数は0個であった。

【0063】

実施例3

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸663g(4.80モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル266g(1.43モル)、ヒドロキノン129g(1.17モル)、テレフタル酸86g(0.52モル)、イソフタル酸346g(2.08モル)、および、無水酢酸1052g(フェノール性水酸基合計の1.03当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で2時間反応させた後、250℃まで2.5時間で昇温し、1時間保持後さらに1時間で280℃まで昇温した。その後1.5時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に30分間反応を続け重縮合を完了した。最終重合温度FBTは285℃であった。次に反応容器内を2.0kg/cm²(0.2MPa)に加圧し、直径5mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズした。

【0064】

この液晶性ポリエステル(A-3)はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して65モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して55モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して20モル%からなり、T_mは243℃で、数平均分子量25,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した熔融粘度が12Pa・sであった。また、液晶性ポリエステルA-3の加熱減量は0.09%、異物数は0個であった。

【0065】

実施例4

無水酢酸の仕込量を1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)とした以外は実施例1と同様の方法で液晶性ポリエステルA-1'を得た。液晶性ポリエステルA-1'のT_mは286℃で、数平均分子量52,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した熔融粘度が90Pa・s、加熱減量は0.18%、異物数は1個であった。

【0066】

実施例5

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸793g(5.74モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル203g(1.09モル)、ヒドロキノン115g(1.04モル)、テレフタル酸103g(0.62モル)、イソフタル酸251g(1.51モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で3時間反応させた後、280℃まで2時間で昇温し1時間保持後、さらに0.5時間で300℃まで昇温し0.5時間保持し、0.5時間で330℃まで昇温し0.2時間保持し、得られた重合体を抜き出した。抜き出した重合体を粉砕機で粉砕し、ステンレストレイに約1cm厚みで入れ、窒素気流下で250℃まで2時間で昇温し、250℃で20時間保持し固相重合を行った。

【0067】

この液晶性ポリエステル(A-1'')はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して73モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して51モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して29モル%からなり、T_mは286℃で、数平均分子量55,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した熔融粘度

が105 Pa・s、加熱減量は0.24%、異物数は3個であった。

【0068】

比較例1

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸829g(6.00モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル242g(1.30モル)、ヒドロキノン77g(0.70モル)、テレフタル酸66g(0.40モル)、イソフタル酸266g(1.60モル)および無水酢酸1052g(フェノール性水酸基合計の1.03当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で2時間反応させた後、250℃まで2.5時間で昇温し、1時間保持後さらに1.5時間で320℃まで昇温した。その後1.5時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に30分間反応を続け重縮合を完了した。最終重合温度FBTは328℃であった。次に反応容器内を2.0kg/cm²(0.2MPa)に加圧し、直径5mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズした。

10

【0069】

この液晶性ポリエステル(A-4)はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して75モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して65モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して20モル%からなり、T_mは270℃で、数平均分子量40,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した溶融粘度が55Pa・sであった。また、液晶性ポリエステルA-4の加熱減量は0.25%、異物数は6個であった。

20

【0070】

比較例2

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸829g(6.00モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル242g(1.30モル)、ヒドロキノン77g(0.70モル)、テレフタル酸66g(0.40モル)、イソフタル酸266g(1.60モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら150℃で3時間反応させた後、280℃まで2時間で昇温し1時間保持後、さらに0.5時間で300℃まで昇温し0.5時間保持し、0.5時間で330℃まで昇温し0.2時間保持し、得られた重合体を抜き出した。抜き出した重合体を粉砕機で粉砕し、ステンレストレイに約1cm厚みで入れ、窒素気流下で250℃まで2時間で昇温し、250℃で20時間保持し固相重合を行った。

30

【0071】

この液晶性ポリエステル(A-4")はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して75モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して65モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して20モル%からなり、T_mは275℃で、数平均分子量58,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した溶融粘度が110Pa・s、加熱減量は0.44%、異物数は15個であった。

40

【0072】

比較例3

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸884g(6.40モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル279g(1.50モル)、ヒドロキノン33g(0.30モル)、テレフタル酸100g(0.60モル)、イソフタル酸199g(1.20モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、比較例2と同様にして液晶性ポリエステルA-5"を得た。

50

【0073】

この液晶性ポリエステル(A-5")はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して78モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して83モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して33モル%からなり、T_mは310℃で、数平均分子量48,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sでの溶融粘度は測定できなかった。また、加熱減量は0.59%、異物数は39個であった。

【0074】

比較例4

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸773g(5.60モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル186g(1.00モル)、ヒドロキノン132g(1.20モル)、テレフタル酸216g(1.30モル)、イソフタル酸150g(0.90モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、比較例2と同様にして液晶性ポリエステルA-6"を得た。

【0075】

この液晶性ポリエステル(A-6")はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して72モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して46モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して59モル%からなり、T_mは364℃で、数平均分子量47,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sでの溶融粘度は測定できなかった。また、加熱減量は0.84%、異物数は63個であった。

【0076】

比較例5

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸744g(5.39モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル71g(0.38モル)、ヒドロキノン211g(1.92モル)、テレフタル酸91g(0.55モル)、イソフタル酸292g(1.76モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、比較例2と同様にして液晶性ポリエステルA-7"を得た。

【0077】

この液晶性ポリエステル(A-7")はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して70モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して17モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して24モル%からなり、T_mは290℃で、数平均分子量39,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sで測定した溶融粘度が65Pa・sであった。また、加熱減量は0.49%、異物数は30個であった。

【0078】

比較例6

攪拌翼、留出管を備えた4Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸829g(6.00モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル205g(1.10モル)、ヒドロキノン99g(0.90モル)、テレフタル酸133g(0.80モル)、イソフタル酸199g(1.20モル)および無水酢酸1075g(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、比較例2と同様にして液晶性ポリエステルA-8"を得た。

【0079】

この液晶性ポリエステル(A-8")はp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾ

10

20

30

40

50

エート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して75モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して55モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して40モル%からなり、 T_m は315℃で、数平均分子量41,000で、かつ、分子量1,000未満の成分が1重量%以下であり、温度300℃、剪断速度1,000/sでの溶融粘度は測定できなかった。また、加熱減量は0.55%、異物数は57個であった。

【0080】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
液晶性ポリエステル	A-1	A-2	A-3	A-1'	A-1"	A-4	A-4"	A-5"	A-6"	A-7"	A-8"
構造単位 (I) (モル)	5.74	6.00	4.80	5.74	5.74	6.00	6.00	6.40	5.60	5.39	6.00
構造単位 (II) (モル)	1.09	1.10	1.43	1.09	1.09	1.30	1.30	1.50	1.00	0.38	1.10
構造単位 (III) (モル)	1.04	0.90	1.17	1.04	1.04	0.70	0.70	0.30	1.20	1.92	0.90
構造単位 (IV) (モル)	0.62	0.40	0.52	0.62	0.62	0.40	0.40	0.60	1.30	0.55	0.80
構造単位 (V) (モル)	1.51	1.60	2.08	1.51	1.51	1.60	1.60	1.20	0.90	1.76	1.20
無水酢酸 (当量)	1.03	1.03	1.03	1.05	1.05	1.03	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
[I]/[I+II+III] (モル%)	73	75	65	73	73	75	75	78	72	70	75
[II]/[II+III] (モル%)	51	55	55	51	51	65	65	83	46	17	55
[IV]/[IV+V] (モル%)	29	20	20	29	29	20	20	33	59	24	40
T _m (°C)	285	276	243	286	286	270	275	310	364	290	315
数平均分子量	40,000	42,000	25,000	52,000	55,000	40,000	58,000	48,000	47,000	39,000	41,000
溶解粘度 (Pa·s)	50	55	12	90	105	55	110	測定不可	測定不可	65	測定不可
備考					固相重合		固相重合	固相重合	固相重合	固相重合	固相重合
ガス発生量 (%)	0.12	0.14	0.09	0.18	0.24	0.25	0.44	0.59	0.84	0.49	0.55
異物量 (個)	0	0	0	1	3	6	15	39	63	30	57

表1からも明らかなように本発明の液晶性ポリエステルは比較例の液晶性ポリエステルに比べ、ガス発生量、異物が大幅に少ないことがわかる。

【0082】

実施例6～11、比較例7～11

サイドフィーダを備えた日本製鋼所製TEX30型2軸押出機で、実施例および比較例で得た液晶性ポリエステル100重量部をホッパーから投入し、表2に示す配合量の充填材（日本電気硝子製ガラスチョップドストランドECS-03T-790DE/P、繊維長3.2mm、単繊維直径6.6 μ m）をサイドから投入し、樹脂温度が融点+10℃になるようにシリンダーのヒーター設定温度を調整し、スクリー回転数100r.p.mの条件で熔融混練してペレットとした。熱風乾燥後下記評価を行った。

10

【0083】

(3) 曲げ強度

住友ネスター射出成形機プロマット40/25（住友重機械工業（株）製）で金型温度を90℃、シリンダー温度を融点+10℃に設定し、1速1圧の条件（射出速度99%、射出圧力を最低充填圧力+5kgf/cm²）で幅12.7mm×長さ150mm×厚み3.2mmの成形品を射出成形し、曲げ強度をASTM D790に従い測定した。

【0084】

(4) 薄肉流動性

住友ネスター射出成形機プロマット40/25（住友重機械工業（株）製）で金型温度を90℃、シリンダー温度を融点+10℃に設定し、幅12.7mm×長さ150mm×厚み0.5mmの金型を用い、射出速度99%、射出圧力500kgf/cm²（49MPa）で成形し、片末端に設けられたサイドゲートから流入した樹脂が成形品の長さ方向に何mmのところまで充填するか評価した。評価した充填長さ（棒流動長）は、流動成形品の幅方向に完全に充填している位置までの長さである。

20

【0085】

(5) フクレ発生率

住友ネスター射出成形機プロマット40/25（住友重機械工業（株）製）で金型温度を90℃、シリンダー温度を融点+10℃に設定し、射出速度250mm/sの高速条件で縦127mm×横12.7mm×厚み3.2mmの棒状成形品を100個成形し、成形品に生じたフクレの個数を評価した。

30

【0086】

(6) ランダムショート発生率

ファナック（株）製ロボショット α 30c型射出成形機で、金型温度90℃、シリンダー温度融点+10℃に設定し、図1に示す0.8mmピッチ100芯ファインピッチコネクタ（インシュレーター）用金型を用いて5000ショット成形を行い、未充填によるショートショットが発生したショット数を評価した。

【0087】

図1は上記ファインピッチコネクタ（レセプタクル）のインシュレーターの上面図（a）、側面図（b）および下面図（c）であり、インシュレーターの外形は幅5mm×高さ3mm×長さ48mmであり、インシュレーターには、1. 側壁、2. ゲート、3. コンタクト圧入穴、4. コンタクトピッチが設けられており、4. コンタクトピッチは0.8mm、側壁は2mm厚である。

40

【0088】

【表2】

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
液晶性ポリエステル 充填材 配合量 (重量部)	A-1 — —	A-1 GF 45	A-1 GF 90	A-2 GF 45	A-3 GF 45	A-1" GF 45	A-4 GF 45	A-5" GF 45	A-6" GF 45	A-7" GF 45	A-8" GF 45
曲げ強度 (MPa)	156	182	195	175	162	180	155	151	133	140	152
薄肉流動性 (mm)	150	98	74	95	98	81	73	55	42	56	59
フクレ発生率 (%)	0	0	0	0	3	1	11	23	33	33	27
ランダムジョイント発生率 (%)	0	0	0	0	0	1	3	5	8	5	7

GF: ガラス繊維 (チョップドストランド)、配合量: 液晶性ポリエステル100重量部に対して

表2からも明らかなように本発明の液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステル組成物は比較例の液晶性ポリエステル組成物に比べ、フクレ発生率、ランダムショート発生率が低く、成形性に優れ、曲げ強度、薄肉流動性に優れていることがわかる。

【0090】

実施例12～14、比較例12

サイドフィーダを備えた日本製鋼所製TEX30型2軸押出機で、実施例および比較例で得た液晶性ポリエステル60重量部とポリフェニレンスルフィド（東レ（株）製リニアタイプ“トレリナ”M2588）40重量部をドライブレンドした後ホッパーから投入し、充填材45重量部（日本電気硝子製ガラスチョップドストランドECS-03T-790DE/P、繊維長3.2mm、単繊維直径6.6μm）をサイドから投入し、樹脂温度が液晶性ポリエステルの融点+10℃になるようにシリンダーのヒーター設定温度を調整し、スクリー回転数100r.p.mの条件で熔融混練して熱可塑性樹脂組成物のペレットとした。熱風乾燥後上記と同様の方法で曲げ強度と薄肉流動性の評価を行った。

10

【0091】

【表3】

表 3

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 12
液晶性ポリエステル, 配合量 (重量部) 熱可塑性樹脂, 配合量 (重量部) 充填材, 配合量 (重量部)	A-1, 60 PPS, 40 GF, 45	A-2, 60 PPS, 40 GF, 45	A-3, 60 PPS, 40 GF, 45	A-4, 60 PPS, 40 GF, 45
曲げ強度 (MPa) 薄肉流動性 (mm)	121 55	115 51	100 54	83 20

PPS: ポリフェニレンスルフィド

【0092】

表3からも明らかなように本発明の熱可塑性樹脂組成物は、比較例の熱可塑性樹脂組成物に比べ、相溶性に優れ、曲げ強度、薄肉流動性に優れていることがわかる。

【0093】

比較例 13 ~ 16

液晶性ポリエステルとして A-5" (比較例 13)、A-6" (比較例 14)、A-7" (比較例 15)、A-8" (比較例 16) を使用した以外は比較例 12 と同様の方法で熱可塑性樹脂組成物を熔融混練により得ようとしたが、高温条件下での両樹脂間の相互作用により、液晶性ポリエステルが分解し、十分に混ざっていない表面がざらついたペレットしか得られなかった。

【0094】

【発明の効果】

本発明の液晶性ポリエステルは、発生ガス、異物が少なく成形性に優れ、高強度で流動性

10

20

30

40

50

に優れることから、電気電子部品などの射出成形材料として好適である。

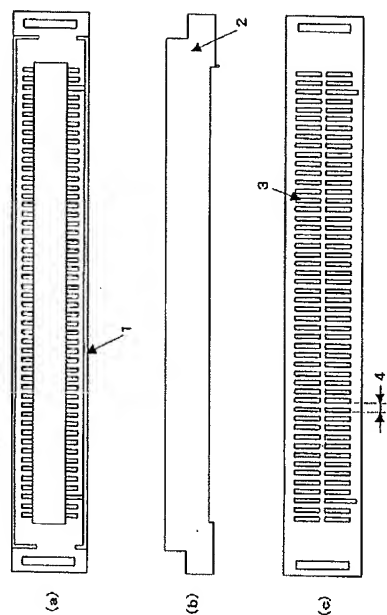
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で成形したファインピッチコネクタ（レセプタクル）のインシュレータの上面図（a）、側面図（b）および下面図（c）である。

【符号の説明】

1. 側壁
2. ゲート
3. コンタクト圧入穴
4. コンタクトピッチ

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C O 8 L 101/00

F I

C O 8 L 101/00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J002 AA01X BB03X BB04X BB05X BB07X BB12X BB15X BC03X BN15X CB00X
CD19X CF03X CF04X CF06X CF07X CF08X CF16W CF18W CG00X CH07X
CH08X CH09X CL01X CL03X CL05X CM02X CM04X CN01X CN03X DA036
DA086 DA096 DE096 DE106 DE136 DE146 DG026 DH046 DJ016 DJ026
DJ036 DJ046 DK006 DL006 FA046 FA066 FA086 FBO96 FDO16 FDO50
FDO60 FDO70 FDO90 FD100 FD110 FD130 FD160 FD170 GMOO GQ00
GT00
4J029 AA06 AB01 AB04 AB07 AC02 AD01 AE01 BBO5A BB10A CB05A
CB06A EB05A KE01 KE06

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-018607

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

C08G 63/60

C08G 63/78

C08K 3/00

C08L 67/00

C08L 81/02

C08L101/00

(21)Application number : 2002-173508

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.06.2002

(72)Inventor : MAKABE YOSHIKI
KITAJIMA NORIO
TACHIKAWA KOJI

(54) LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid-crystalline polyester which scarcely produces a gas, hardly contains foreign matters, has excellent moldability, high strength and excellent flowability, and is suitable as an injection molding material for electric parts, electronic parts, and the like.

SOLUTION: This liquid-crystalline polyester is characterized by comprising p-oxybenzoate units, 4,4'-dioxybiphenyl units, 1,4-dioxybenzene units, terephthalate units and isophthalate units in a specific composition ratio, and having a number-average mol. wt. of $\geq 1,000$. The thermoplastic resin composition comprises the liquid-crystalline polyester and any other thermoplastic resin. The liquid-crystalline polyester composition comprises the liquid-crystalline polyester, the other thermoplastic resin and a filler.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

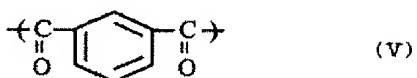
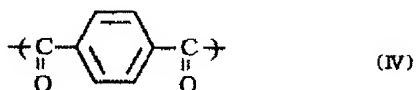
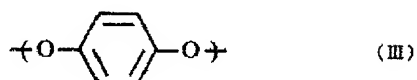
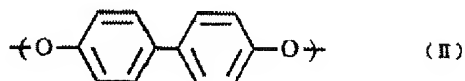
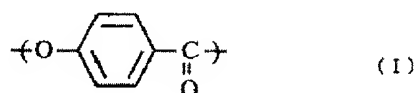
[Claim(s)]

[Claim 1]

It comprises following structural unit (I), (II), (III), (IV), and (V), Structural unit (I) is less than more than 55 mol %80 mol % to the sum total of (I), (II), and (III), Structural unit (II) is less than 60 mol % to the sum total of (II) and (III) more greatly than 50-mol %, Structural unit (IV) is less than [30 mol %] to the sum total of (IV) and (V) more greatly than 0-mol %, Liquid crystallinity polyester, wherein the sum total of the sum total of structural unit (II) and (III), (IV), and (V) is equimolar

substantially and a number average molecular weight is 1,000 or more.

[Chemical formula 1]



[Claim 2]

The liquid crystallinity polyester according to claim 1, wherein unit (I) is less than more than 70 mol %80 mol % to the sum total of (I), (II), and (III).

[Claim 3]

The liquid crystallinity polyester according to claim 1 or 2, wherein structural unit (IV) is less than [more than 15 mol %30 mol %] to the sum total of (IV) and (V).

[Claim 4]

one of Claims 1-3, wherein melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s is 10 - 200 Pa-s — liquid crystallinity polyester of a description.

[Claim 5]

A thermoplastic resin composition which consists of any of Claims 1-4, or 1 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester of a description and 99 to 1 weight % of other thermoplastics.

[Claim 6]

A thermoplastic resin composition which consists of any of Claims 1-4, or 40 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester of a description and 60 to 1 weight % of other thermoplastics.

[Claim 7]

The thermoplastic resin composition according to claim 5 or 6 whose other thermoplastics is polyphenylene sulfides.

[Claim 8]

one of Claims 1-4 which blends 25 to filler 300 weight section, and is characterized by things to liquid crystallinity polyester 100 weight section — a liquid crystallinity polyester composition of a description.

[Claim 9]

one of Claims 5-7 which blends 25 to filler 300 weight section, and is characterized by things to a total of 100 weight sections of liquid crystallinity polyester and other thermoplastics — a thermoplastic resin composition of a description.

[Claim 10]

Para-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl, An acetic anhydride is made to react to hydroquinone, terephthalic acid, and isophthalic acid, After acylating a phenolic hydroxyl group, it is the method of manufacturing liquid crystallinity polyester by a deacetylation polycondensation

reaction, The amount of para-hydroxybenzoic acid used is less than more than 55 mol %80 mol % to para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and the amount of the sum total used of hydroquinone, The amount of 4,4'-dihydroxybiphenyl used is less than 60 mol % to 4,4'-dihydroxybiphenyl and the amount of the sum total used of hydroquinone more greatly than 50-mol %, The amount of terephthalic acid used is less than [30 mol %] to the amount of the sum total used of terephthalic acid and isophthalic acid more greatly than 0-mol %, The amount of the sum total used of 4,4'-dihydroxybiphenyl, the amount of the sum total used of hydroquinone and terephthalic acid, and isophthalic acid is equimolar substantially, A manufacturing method of liquid crystallinity polyester, wherein the amount of acetic anhydride used is less than 1.05 Eq of the sum total of para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and a phenolic hydroxyl group of hydroquinone.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention excels [foreign matter / generating gas and] in a moldability few, and relates to liquid crystallinity polyester which is high intensity. Furthermore, it excels in compatibility with other thermoplastics in which melt molding is possible at low temperature, and is related with the liquid crystallinity polyester in which the thermoplastic resin composition of high intensity is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Although the demand to highly-efficient-izing of a plastic increases increasingly, many polymer which has various new performances is developed and the commercial scene is presented in recent years, It was observed the moldability in which liquid crystalline polymers, such as liquid crystallinity polyester etc. of the optical anisotropy characterized by the parallel arrangement of a chain, were especially excellent, and in that it has mechanical properties, and demand is expanded for the injection-molded product use centering on an electric electronic component use.

[0003]

Although the liquid crystallinity polyester which consists of para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and terephthalic acid as a liquid crystalline polymer was known for many years, there was a fault that the fabricating-operation temperature of what is excellent in heat resistance was too high. then, in order to lower fabricating-operation temperature or to give other features, the trial which carries out copolymerization of hydroquinone or the isophthalic acid is made (JP,S60-38425,A.) JP,S63-39918,A, JP,S63-57633,A, JP,H3-52921,A, JP,H3-501749,A, JP,H10-95839,A, JP,2001-2766,A, JP,2001-114876,A.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]

However, when fabricating-operation temperature is still high, there were many generating gas and high-melting point foreign matters, and blistering occurred on the mold-goods surface with these liquid crystallinity polyester or continuous molding was carried out, there was a problem of a short shot occurring suddenly, and the mold goods which are excellent in quality were not able to be obtained by being stabilized.

[0005]

This invention makes it SUBJECT for generating gas and a foreign matter to be excellent in a moldability few, and to provide the liquid crystallinity polyester mold goods of high intensity in view of the background of this conventional technology.

[0006]

[Means for solving problem]

It not only becomes possible [this invention persons] to lower fabricating-operation temperature by using specific structural unit composition ratio, as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, but, It found out that liquid crystallinity polyester excellent in the intensity of the mold goods which the moldability improved substantially and blistering on the surface of mold goods and the random short circuit at the time of continuous molding decreased extremely in order that generating gas and foreign matters might decrease in number by leaps and bounds, and were obtained was obtained, and this invention was reached.

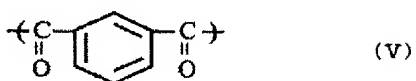
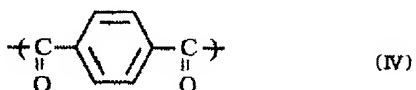
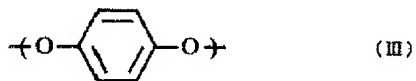
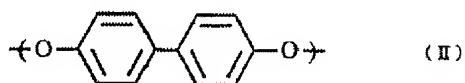
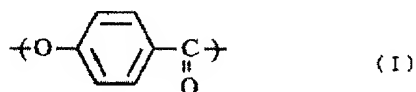
[0007]

Namely, this invention

(1) It comprises following structural unit (I), (II), (III), (IV), and (V), Structural unit (I) is less than more than 55 mol %80 mol % to the sum total of (I), (II), and (III), Structural unit (II) is less than 60 mol % to the sum total of (II) and (III) more greatly than 50-mol %, Structural unit (IV) is less than [30 mol %] to the sum total of (IV) and (V) more greatly than 0-mol %, Liquid crystallinity polyester, wherein the sum total of the sum total of structural unit (II) and (III), (IV), and (V) is equimolar substantially and a number average molecular weight is 1,000 or more,

[0008]

[Chemical formula 2]



[0009]

(2) Liquid crystallinity polyester given in (1), wherein unit (I) is less than more than 70 mol %80

mol % to the sum total of (I), (II), and (III),

(3) (1) or liquid crystallinity polyester given in (2), wherein structural unit (IV) is less than [more than 15 mol % 30 mol %] to the sum total of (IV) and (V),

(4) (1) - (3), wherein the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s is 10-200Paands -- either -- liquid crystallinity polyester of a description,

(5) -- (1) - (4) -- either -- the thermoplastic resin composition which consists of 1 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester of a description, and 99 to 1 weight % of other thermoplastics,

(6) -- (1) - (4) -- either -- the thermoplastic resin composition which consists of 40 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester of a description, and 60 to 1 weight % of other thermoplastics,

(7) (5) or the thermoplastic resin composition given in (6) whose other thermoplastics is polyphenylene sulfides,

(8) (1) - (4) which blends 25 to filler 300 weight section, and is characterized by things to liquid crystallinity polyester 100 weight section -- either -- a liquid crystallinity polyester composition of a description,

(9) (5) - (7) which blends 25 to filler 300 weight section, and is characterized by things to a total of 100 weight sections of liquid crystallinity polyester and other thermoplastics -- either -- a thermoplastic resin composition of a description

(10) Para-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl, An acetic anhydride is made to react to hydroquinone, terephthalic acid, and isophthalic acid, After acylating a phenolic hydroxyl group, it is the method of manufacturing liquid crystallinity polyester by a deacetylation polycondensation reaction, The amount of para-hydroxybenzoic acid used is less than more than 55 mol % 80 mol % to para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and the amount of the sum total used of hydroquinone, The amount of 4,4'-dihydroxybiphenyl used is less than 60 mol % to 4,4'-dihydroxybiphenyl and the amount of the sum total used of hydroquinone more greatly than 50-mol %, The amount of terephthalic acid used is less than [30 mol %] to the amount of the sum total used of terephthalic acid and isophthalic acid more greatly than 0-mol %, The amount of the sum total used of 4,4'-dihydroxybiphenyl, the amount of the sum total used of hydroquinone and terephthalic acid, and isophthalic acid is equimolar substantially, and the amount of acetic anhydride used Para-hydroxybenzoic acid, A manufacturing method of liquid crystallinity polyester being less than 1.05 Eq of the sum total of 4,4'-dihydroxybiphenyl and a phenolic hydroxyl group of hydroquinone is provided.

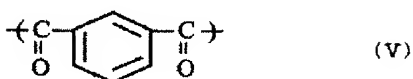
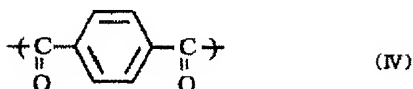
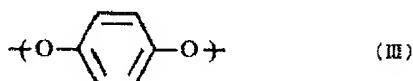
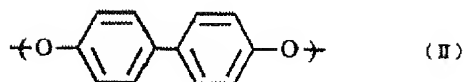
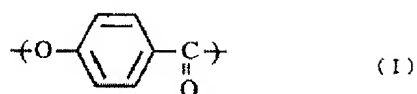
[0010]

[Mode for carrying out the invention]

Liquid crystallinity polyester of this invention is liquid crystallinity polyester which consists of following structural unit (I), (II), (III), (IV), and (V).

[0011]

[Chemical formula 3]



[0012]

The above-mentioned structural unit (I) is the structural unit generated from para-hydroxybenzoic acid, The structural unit in which structural unit (V) generated the structural unit in which structural unit (IV) generated the structural unit in which structural unit (III) generated from hydroquinone the structural unit which generated structural unit (II) from 4,4'-dihydroxybiphenyl from terephthalic acid from isophthalic acid is shown respectively.

[0013]

Liquid crystallinity polyester of this invention by specifying strictly the composition ratio of structural unit (I), (II), (III), (IV), and (V), By making composition ratio of the composition ratio of (II) and (III), (IV), and (V) into the specific range, and combining it especially, fabricating-operation temperature can be lowered, there are few generating gas and foreign matters and intensity becomes high.

[0014]

That is, structural unit (I) is less than more than 55 mol %80 mol % to the sum total of structural unit (I), (II), and (III), and is less than more than 70 mol %80 mol % more preferably. Structural unit (II) is less than 60 mol % to the sum total of structural unit (II) and (III) more greatly than 50-mol %, and is less than 55 mol % more greatly [it is more desirable and] than 50-mol %. Structural unit (IV) is less than [30 mol %] to the sum total of structural unit (IV) and (V) more greatly than 0-mol %, and is less than [more than 15 mol %30 mol %] more preferably. Although the sum total of the sum total of structural unit (II) and (III), (IV), and (V) is equimolar substantially, in order to adjust the end group of polymer, carboxylic acid components or a hydroxyl ingredient may be added superfluously. That is, although "it is equimolar substantially" is equimolar as a unit which constitutes the polymer backbone except an end, it means not being not necessarily equimolar as a unit which constitutes an end.

[0015]

Liquid crystallinity polyester of this invention in addition to the ingredient which constitutes the above-mentioned structural unit (I) - (V) 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, 1,2-bis(phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylic acid, 1,2-bis(2-KURORU phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylic acid and 4, 4'diphenyl ether dicarboxylic acid, Aromatic dicarboxylic acid, such as 3,3'-diphenyldicarboxylic acid and 2,2'-diphenyldicarboxylic acid, Aliphatic dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, and dodecane dione acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as hexahydro terephthalic acid, 3,3',5,5'-tetramethyl 4,4'-

dihydroxybiphenyl, t-butylhydroquinone, phenylhydroquinone, 2,6-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-dihydroxydiphenyl ether, KURORU hydroquinone, 3,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dihydroxy diphenylsulfone, a 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxybenzophenone, Aromatic diol, such as 3,4'-dihydroxybiphenyl, ethylene glycol, Propylene glycol, 1,4-butanediol, cyclohexane dimethanol, Aliphatic series, such as 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, and 1,4-cyclohexanediol, Aromatic hydroxycarboxylic acid, such as alicyclic diol and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, and m-hydroxybenzoic acid, Aromatic aminocarboxylic acid, such as p-aminobenzoic acid and 6-amino-2-naphthoic acid, Aromatic diamine, such as a 1,4-phenylenediamine, 4,4'-diaminobiphenyl, and 2,6-diaminonaphthalene, Copolymerization is further carried out in the range of the grade which does not spoil the feature of this invention, without deviating from aromatic hydroxylamine, such as p-aminophenol, etc. from the specific composition ratio of the structural unit of this invention.

[0016]

The manufacturing method in particular of the above-mentioned liquid crystallinity polyester used in this invention does not have restriction, and can be manufactured according to the polycondensation method of publicly known polyester.

[0017]

For example, in manufacture of the above-mentioned liquid crystallinity polyester, the following manufacturing method is mentioned preferably.

(1) How to manufacture liquid crystallinity polyester by a deacetylation polycondensation reaction from aromatic dicarboxylic acid, such as a diacyl ghost of aromatic dihydroxy compounds, such as p-acetoxybenzoic acid and 4,4'-diacetoxybiphenyl, and diacetoxybenzene, terephthalic acid, and isophthalic acid.

(2) Para-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl, How to manufacture liquid crystallinity polyester by a deacetylation polycondensation reaction after making an acetic anhydride react to aromatic dicarboxylic acid, such as aromatic dihydroxy compounds, such as hydroquinone, terephthalic acid, and isophthalic acid, and acylating a phenolic hydroxyl group.

(3) Phenyl ester and 4,4'-dihydroxybiphenyl of para-hydroxybenzoic acid, How to manufacture liquid crystallinity polyester by a dephenolated polycondensation reaction from diphenyl ester of aromatic dicarboxylic acid, such as aromatic dihydroxy compounds, such as hydroquinone, terephthalic acid, and isophthalic acid.

(4) Diphenyl carbonate of the specified quantity is made to react to aromatic dicarboxylic acid, such as para-hydroxybenzoic acid and terephthalic acid, and isophthalic acid, How to add aromatic dihydroxy compounds, such as 4,4'-dihydroxybiphenyl and hydroquinone, and to manufacture liquid crystallinity polyester by a dephenolated polycondensation reaction after considering it as diphenyl ester, respectively.

[0018]

Especially Para-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl, When the method of manufacturing liquid crystallinity polyester is preferred and teaches a raw material to the system of reaction by a deacetylation polycondensation reaction, after making an acetic anhydride react to hydroquinone, terephthalic acid, and isophthalic acid and acylating a phenolic hydroxyl group, The amount of the para-hydroxybenzoic acid used is less than more than 55 mol % 80 mol % to para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and the amount of the sum total used of hydroquinone, and it is preferred that it is less than more than 70 mol % 80 mol %. The amount of the 4,4'-dihydroxybiphenyl used is less than 60 mol % to 4,4'-dihydroxybiphenyl and the amount of the sum total used of hydroquinone more greatly than 50-mol %, It is preferred that it is less than 55 mol % more greatly than 50-mol %, the amount of the terephthalic acid used is less than [30 mol %] to the amount of the sum total used of terephthalic acid and isophthalic acid more greatly than 0-mol %, and it is preferred that it is less than [more than 15 mol % 30 mol %]. The amount of the sum total used of 4,4'-dihydroxybiphenyl, the amount of the sum total used of hydroquinone and terephthalic acid, and isophthalic acid is equimolar substantially. As for the amount of the acetic anhydride used, it is preferred that it is less than 1.05 Eq of the sum total of para-hydroxybenzoic acid, 4,4'-dihydroxybiphenyl, and the phenolic hydroxyl group of hydroquinone, It is more preferred that it is 1.03 Eq or less, and it is preferred about a minimum

that it is 0.90 Eq or more.

[0019]

When manufacturing liquid crystallinity polyester of this invention by a deacetylation polycondensation reaction, the melt polymerization method make it react under decompression with the melting temperature of liquid crystallinity polyester, and make a polycondensation reaction complete is preferred. For example, para-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl of the specified quantity, Hydroquinone, terephthalic acid, isophthalic acid, and an acetic anhydride Stirring wings, After making it react for 2 to 6 hours and making it acetylate in 130–300 **, teaching into the reaction vessel provided with the distillate pipe, and stirring under a nitrogen gas atmosphere, Temperature up is carried out to the melting temperature (for example, the range of 250–350 **) of liquid crystallinity polyester, it decompresses to 1.0mmHg (133 Pa), and the method of making a polycondensation reaction complete is mentioned. The obtained polymer can pressurize the inside of a reaction vessel with the melting temperature at 2.0 kg/cm² (0.2MPa), and can carry out the regurgitation to strand shape from the delivery established in the reaction vessel lower part. In order to manufacture uniform polymer, it is an advantageous method, and it is less, and a gas yield can obtain less outstanding polymer of the amount of foreign matters, and a melt polymerization method has it. [preferred]

[0020]

When manufacturing liquid crystallinity polyester of this invention, it is possible to also make a polycondensation reaction complete by a solid-state-polymerization method. For example, a grinder grinds polymer or oligomer of liquid crystallinity polyester of this invention, it heats under a nitrogen air current or decompression for 1 to 50 hours in [of liquid crystallinity polyester] melting point–5– melting point–50 ** (for example, 200–300 **), and the method of making a polycondensation reaction complete is mentioned. A solid-state-polymerization method is an advantageous method for manufacturing high-polymer polymer.

[0021]

Although the polycondensation reaction of liquid crystallinity polyester advances also with a non-catalyst, metallic compounds, such as the first tin of acetic acid, tetrabutyl titanate, potassium acetate and sodium acetate, antimonous oxide, and metal magnesium, can also be used.

[0022]

the number average molecular weight of liquid crystallinity polyester of this invention is 1,000 or more — desirable — 5,000–100,000 — it is the range of 20,000–50,000 more preferably. As for the content of a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient, it is preferred that it is 1 or less weight %.

[0023]

in addition — this number average molecular weight uses a solvent meltable in liquid crystallinity polyester — GPC-LS (gel permeation chromatograph light scattering) — measuring by law is possible.

[0024]

The melt viscosity of liquid crystallinity polyester in this invention has preferred 1 – 200 Pa-s, its 10 – 200 Pa-s is more preferred, and further 10 – especially 100 Pa-s are preferred.

[0025]

This melt viscosity is 300 ** conditions, and is the value measured with the quantity-ized type flow tester under 1,000/of shear rate s of conditions.

[0026]

By having plasticity with heating, the other thermoplastics used by this invention is resin which can carry out a fabricating operation, and is things other than the above-mentioned liquid crystallinity polyester.

[0027]

As the example, for example Non-liquid crystallinity polyester, such as non-liquid crystallinity half aromatic polyester and non-liquid crystallinity all aromatic polyester (polyarylate), Polycarbonate, aliphatic polyamide, aliphatic series-aromatic polyamide, Polyamide, such as all the aromatic polyamide, polyoxymethylene, polyimide, Polybenzimidazole, polyketone, a polyether

ether ketone, Polyether ketone, polyether sulphone, polyphenylene oxide, Phenoxy resin, a polyphenylene sulfide, polypropylene, polyethylene, Olefin system polymers, such as polystyrene, ethylene/propylene copolymer, Ethylene / 1-butene copolymer, ethylene / propylene / non-conjugated diene copolymer, Ethylene/ethyl acrylate copolymer, ethylene / glycidyl methacrylate copolymer, Ethylene / vinyl acetate / glycidyl methacrylate copolymer, and ethylene / propylene-g-maleic anhydride copolymer, One sort or two sorts or more of mixtures chosen from elastomers, such as olefin system copolymers, such as ABS, a polyester polyether elastomer, and a polyester polyester elastomer, are mentioned ("/" expresses copolymerization.). It is below the same.

[0028]

Furthermore as an example of non-liquid crystallinity half aromatic polyester, polyethylene terephthalate, Polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, the polyethylene 2, 6-naphthalate, The others which are polybutylene naphthalate, poly 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate and the polyethylene 1,2-bis(phenoxy)ethane- 4, 4'-dicarboxylate, etc., Copolymerized polyester, such as polyethylene isophthalate / terephthalate, polybutylene terephthalate/isophthalate, polybutylene terephthalate / Deccan dicarboxylate, and polycyclohexane dimethylene terephthalate/isophthalate, etc. are mentioned.

[0029]

As an example of polyamide, for example The ring-opening-polymerization thing of annular lactam, The polycondensation thing of aminocarboxylic acid, the polycondensation thing of dicarboxylic acid and diamine, etc. are mentioned, Specifically Aliphatic polyamide, such as nylon 6, Nylon 46, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, and Nylon 12, Poly (meta xylene adipamide), poly (hexamethylphthalamide), Poly (hexamethylene isophthalamide), polynonanemethyleneterephthalamide, Aliphatic series-aromatic polyamide, such as poly (tetramethyleneisophthalamide) and poly (methylpentamethylene terephthalic amide), These copolymers are mentioned and as a copolymer And for example, nylon 6/poly (hexamethylphthalamide), Nylon 66/poly (hexamethylphthalamide), nylon 6 / Nylon 66 / poly (hexamethylene isophthalamide), Poly (hexamethylene isophthalamide)/poly (hexamethylphthalamide), nylon 6 / poly (hexamethylene isophthalamide) / poly (hexamethylphthalamide), Nylon 12/poly (hexamethylene terephthalamide). Poly (methylpentamethylene terephthalic amide)/poly (hexamethylphthalamide) can be mentioned. in addition -- as the form of copolymerization -- randomness and a block -- random is preferred although any may be sufficient.

[0030]

Among other thermoplastics mentioned above, from points, such as mechanical properties and a moldability, to polybutylene terephthalate. Polybutylene naphthalate, poly 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate, Non-liquid crystallinity polyester, such as polyethylene 2,6-naphthalate and polyethylene terephthalate, Nylon 6, Nylon 66, Nylon 12, Nylon 46, polynonanemethyleneterephthalamide, Nylon 6/poly (hexamethylphthalamide), Nylon 66/poly (hexamethylphthalamide), Nylon 6 / Nylon 66 / poly (hexamethylene isophthalamide), Poly (hexamethylene isophthalamide)/poly (hexamethylphthalamide), Nylon 6 / poly (hexamethylene isophthalamide) / poly (hexamethylphthalamide), Nylon 12/poly (hexamethylphthalamide), nylon 6 / Nylon 66 / poly (hexamethylene isophthalamide), Polyamide, such as poly (methylpentamethylene terephthalic amide)/poly (hexamethylphthalamide), polycarbonate, a polyphenylene sulfide, polyethylene, Polypropylene, polystyrene, ABS, polyphenylene oxide, phenoxy resin, one sort of *****, or two or more sorts of mixtures can use preferably.

[0031]

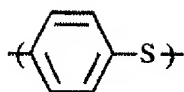
A polyphenylene sulfide (PPS) can be especially used preferably also in it.

[0032]

PPS used by this invention is a polymer which has a repeating unit shown with the following structural formula,

[0033]

[Chemical formula 4]

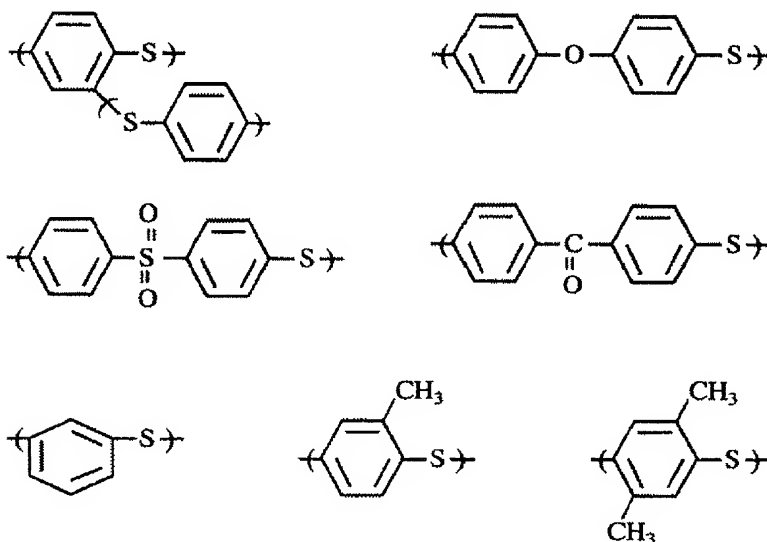


[0034]

a polymer including the repeating unit shown with the above-mentioned structural formula from a heat-resistant viewpoint — more than 70 mol % and also more than 90 mol % — the included polymer is preferred. PPS may comprise a repeating unit etc. in which less than 30 mol % of the repeating unit has the following structure.

[0035]

[Chemical formula 5]



[0036]

This PPS can be manufactured by the method of obtaining the polymer with a comparatively small molecular weight usually indicated, publicly known method, i.e., JP,S45-3368,B, or the method of obtaining the polymer with a comparatively big molecular weight indicated to JP,S52-12240,B or JP,S61-7332,A. Bridge construction / polymer quantification according PPS obtained as mentioned above in this invention to heating among the air, Heat treatment under the inert gas atmosphere of nitrogen etc., or decompression, an organic solvent, Of course, it is also possible to use it, after performing various processings, such as activation with functional group content compounds, such as washing by hot water, an acid aqueous solution, etc., an acid anhydride, amine, an isocyanate, and a functional group content disulfide compound.

[0037]

As the concrete method in the case of constructing a bridge/polymer quantifying depended on heating of PPS, The method of heating until the melt viscosity which he wishes at a predetermined temperature in a heating container under oxidizing gas atmosphere, such as air and oxygen, or the mixed gas atmosphere of said oxidizing gas and inactive gas, such as nitrogen and argon, is obtained can be illustrated. 170-280 ** is chosen and heat-treatment temperature is usually 200-270 ** preferably. Although 0.5 to 100 hours is usually chosen and heat-treatment time is 2 to 50 hours preferably, a target viscosity level can be obtained by controlling these both. Although the equipment of heat-treatment may be heating apparatus with a rotating type or an impeller also in usual hot air drying equipment again, in order to process to homogeneity more moreover efficiently, it is more preferred to use heating apparatus with a rotating type or an impeller.

[0038]

As the concrete method in the case of heat-treating PPS under the inert gas atmosphere of nitrogen etc., or decompression, under the inert gas atmosphere of nitrogen etc., or decompression, In the heat-treatment temperature of 150–280 **, 200–270 ** and the cooking time can illustrate the method of heat-treating preferably for 2 to 50 hours preferably for 0.5 to 100 hours. Although the equipment of heat-treatment may be heating apparatus with a rotating type or an impeller also in usual hot air drying equipment again, in order to process to homogeneity more moreover efficiently, it is more preferred to use heating apparatus with a rotating type or an impeller.

[0039]

As for PPS used for this invention, it is preferred that it is PPS to which deionization processing was performed. As the concrete method of this deionization processing, acid aqueous solution washing processing, hot-water-cleaning processing, organic solvent washing processing, etc. can be illustrated, and these processings may be used combining two or more sorts of methods.

[0040]

The following methods can be illustrated as the concrete method in case an organic solvent washes PPS. If it does not have the operation etc. which decompose PPS as an organic solvent used for washing, there will be no restriction in particular, but. For example, nitrogen-containing polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, and dimethylacetamide, Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide and a dimethylsulfone, a sulfone series solvent, Ketone solvent, such as acetone, methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, and an acetophenone, Ether system solvents, such as wood ether, dipropyl ether, and a tetrahydrofuran, Chloroform, a methylene chloride, trichloroethylene, ethylene dichloride, Halogen system solvents, such as dichloroethane, tetrachloroethane, and chlorobenzene, Methanol, ethanol, propanol, butanol, a pentanol, Aromatic hydrocarbon system solvents, such as alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, phenol, cresol, and a polyethylene glycol, a phenol system solvent, benzene, toluene, and xylene, etc. are raised. N-methyl pyrrolidone, acetone, dimethylformamide, chloroform, etc. are preferred in these organic solvents. They are used for these organic solvents for one kind or two kinds or more, mixing. It is also possible for the methods of washing by an organic solvent to include the method of making it PPS immersed into an organic solvent etc., and to agitate or heat suitably as occasion demands. Restriction in particular does not have the washing temperature at the time of an organic solvent washing PPS, and it can choose about [ordinary temperature –300 **] arbitrary temperature. There is a tendency for washing efficiency to become high so that washing temperature becomes high, but an effect is usually enough acquired with ordinary temperature –150 ** washing temperature. As for PPS to which organic solvent washing was performed, it is preferred to wash several times with water or warm water in order to remove a remaining organic solvent.

[0041]

The following methods can be illustrated as the concrete method in the case of carrying out washing processing of the PPS resin with hot water. As for the water to be used, in order to reveal the effect of the desirable chemical denaturation of PPS by hot water cleaning, it is preferred that they are distilled water or deionized water. Operation of hot water processing supplies PPS of the specified quantity to the water of the specified quantity, and it is ordinary pressure or it is usually performed by heating and agitating within a pressure vessel. Although the rate of PPS and water has a preferred way with much water, the bath ratio not more than PPS200g is usually chosen to 1 l. of water.

[0042]

The following methods can be illustrated as the concrete method in the case of carrying out acid treatment of the PPS resin. It is also possible for there to be the method of making the solution of acid or acid immerse PPS as the acid treatment method etc., and to agitate or heat suitably as occasion demands. If the acid used does not have the operation which decomposes PPS, there will be no restriction in particular, Aliphatic series saturation monocarboxylic acid, such as formic acid, acetic acid, propionic acid, and butanoic acid, Halo substitution aliphatic series saturated carboxylic acid, such as chloroacetic acid and dichloroacetic acid, acrylic acid, Inorganic

acid nature compounds, such as dicarboxylic acid, such as aromatic carboxylic acid, such as aliphatic series unsaturation monocarboxylic acid, such as crotonic acid, benzoic acid, and salicylic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, phthalic acid, and fumaric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, chloride, carbonic acid, and silicic acid, etc. are raised. Acetic acid and chloride are used more preferably especially. As for PPS to which acid treatment was performed, in order to remove remaining acid or a salt etc., it is preferred to wash several times with water or warm water. As for the water used for washing, it is preferred that they are distilled water or deionized water in the meaning which does not spoil the effect of the desirable chemical denaturation of PPS by acid treatment.

[0043]

Although the melt viscosity of PPS used by this invention does not have restriction in particular, the thing of 5 – 1,000 Pa·s (300 **, shear rate 1,000-/s) is usually used preferably, and the range of 10 – 600 Pa·s is more preferred.

[0044]

The compounding ratio of liquid crystallinity polyester and other thermoplastics, Make both sum total into 100 weight %, and 1 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester is received, It is 99 to 1 weight % of other thermoplastics, is 60 to 1 weight % of other thermoplastics to 40 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester preferably, and is 50 to 1 weight % of other thermoplastics to 50 to 99 weight % of liquid crystallinity polyester more preferably.

[0045]

In this invention, in order to give the mechanical strength and the other characteristics of liquid crystallinity polyester or a thermoplastic resin composition, it is possible to blend a filler further. Although a filler in particular is not limited, it can use fibrous, tabular, and which powdered and granular filler. Specifically For example, glass fiber, the carbon fiber of a PAN system or a pitch system, a stainless steel fiber, Organic fiber, such as metal fibers, such as aluminum fiber and brass fiber, aromatic polyamide fiber, and liquid crystallinity polyester fiber, Gypsum fibers, ceramic fiber, an asbestos fiber, a zirconia fiber, an alumina fiber, A silica fiber, titanium oxide fiber, silicon carbide fiber, rock wool, a potassium titanate whisker, Fibrous [, such as a barium titanate whisker, a way acid aluminum whisker, and a silicon nitride whisker], A whisker shape filler, mica, talc, kaolin, silica, a glass bead, Powder, such as a glass flake, a glass micro balloon, clay, molybdenum disulfide, Huaras Tena Ito, titanium oxide, a zinc oxide, polyphosphate calcium, and graphite, and a granular or tabular filler are mentioned. The above-mentioned filler used for this invention can process the surface by publicly known coupling agents (for example, the Silang system coupling agent, a titanate system coupling agent, etc.) and other finishing agents, and can also be used.

[0046]

Glass fiber is preferably used especially in these fillers. If the kind of glass fiber is generally used for strengthening of resin, there will be no limitation in particular, for example, it can choose from a continuous glass fiber type and staple fiber type a chopped strand, a milled fiber, etc., and can use. Two or more sorts can also be used together and used among these. As glass fiber used by this invention, the weak alkaline thing is excellent in respect of the mechanical strength, and can use it preferably. As for glass fiber, it is preferred to be processed by covering or the convergence agent of an epoxy system, a urethane system, acrylic, etc., and especially its epoxy system is preferred. It is preferred to be processed by coupling agents, such as the Silang system and a titanate system, and other finishing agents, and especially the coupling agent of epoxysilane and an aminosilane system is preferred.

[0047]

Glass fiber may be covering or converging with thermoplastics, such as ethylene/vinyl acetate copolymer, and thermosetting resin, such as an epoxy resin.

[0048]

The loadings of a filler are usually 25 to 300 weight section to liquid crystallinity polyester 100 weight section, and are 30 to 100 weight section more preferably 30 to 250 weight section.

[0049]

When blending other thermoplastics to liquid crystallinity polyester, loadings of a filler are usually

25 to 300 weight section to a total of 100 weight sections of both, and it is 30 to 100 weight section more preferably 30 to 250 weight section.

[0050]

To liquid crystallinity polyester or a thermoplastic resin composition of this invention. an antioxidant and a thermostabilizer (for example, hindered phenol and hydroquinone.) ultraviolet ray absorbents (for example, resorcinol.), such as phosphite and these substitution products coloration inhibitor, such as salicylate, phosphite, and hypophosphite, lubricant, and mold lubricant (montanic acid and its metal salt.) The ester, its half ester, stearyl alcohol, steer RAMIDO, polyethylene wax, etc., A color and paints as included colorant, a conducting agent, or colorant Carbon black, The usual additive agents, such as a nucleus agent, a plasticizer, fire retardant (brominated flame retardants, a phosphorus series flame retardant, red phosphorus, silicone series fire retardant, etc.), a fire-resistant auxiliary agent, and a spray for preventing static electricity, and polymers other than thermoplastics can be blended, and the predetermined characteristic can be given further.

[0051]

As for a method of blending these additive agents and polymers, being based on melt kneading is preferred, and it can use a publicly known method for melt kneading. For example, using a Banbury mixer, a rubber roll machine, a kneader, a monopodium, or a twin screw extruder, melt kneading can be more preferably carried out at temperature of 250–320 **, and 180–350 ** can be used as a liquid crystallinity polyester composition or a thermoplastic resin composition. In that case, 1 liquid-crystallinity polyester, other thermoplastics, a filler, and the package mulling method with other additive agents, 2) Create a liquid crystallinity resin composite (master pellets) which contains liquid crystallinity polyester in other thermoplastics first at high concentration, Subsequently, a method of adding other thermoplastics, a filler, and other additive agents so that it may become the concentration of regulation (the master-pellets method), 3) Liquid crystallinity polyester and other thermoplastics may be mulled once, and any method, such as a dividing addition method which subsequently adds a filler and other additive agents, may be used.

[0052]

Liquid crystallinity polyester and a thermoplastic resin composition of this invention which are obtained in this way excel [foreign matter / generating gas and] in a moldability few, and even if there is little blistering generating on the surface of mold goods and it carries out continuous molding, that their a random short circuit occurs decreases extremely. 180–350 ** of melt molding is more preferably more possible still for liquid crystallinity polyester of this invention at low temperature of 250–320 **, When mulling with other thermoplastics, mixing without polymer decomposing is possible, and a thermoplastic resin composition of high intensity excellent in compatibility can be obtained.

[0053]

Furthermore, liquid crystallinity polyester and a thermoplastic resin composition of this invention, It is possible to process it into three-dimensional mold goods, a sheet, a container, a pipe, a film, etc. which have surface appearance (color tone) and mechanical properties, heat resistance, and fire retardancy which are excellent in light-gage mobility and intensity, and were excellent with forming methods, such as the usual injection moulding, extrusion molding, and press forming. Since it excels in mobility and low gas nature especially, it is suitable for an electric electronic component use acquired by injection moulding.

[0054]

Thus, liquid crystallinity polyester and a thermoplastic resin composition which were obtained, For example, various gear, various cases, a sensor, a LED lamp, a connector, A socket, a resistor, a relay case, a switch, a coil bobbin, a capacitor, A variable condenser case, an optical pickup, a radiator, various tag blocks, a transformer, a plug, A printed wired board, a tuner, a speaker, a microphone, headphone, A size motor, a magnetic head base, a power module, housing, A semiconductor, liquid crystal display parts, a FDD carriage, a FDD chassis, An electric electronic component represented by an HDD part article, a motor brush electrode holder, a parabolic antenna, computer associated part, etc.; A VTR part article, Television parts, an iron, a

hair drier, rice cooker parts, microwave oven parts, Audio apparatus parts, such as an acoustic component and an audio laser disc compact disk, A home [which is represented by a lighting part, refrigerator parts, air-conditioner parts, typewriter parts, word processor parts, etc.], clerical work electric product part, office computer associated part, telephone associated part, facsimile associated part, copying machine associated part, fixture for washing, oilless bearing, and stern bearing, A machine associated part represented by various bearings, such as submerged bearing, a motor part article, a writer, typewriter, etc., An optical instrument, a precision instrument associated part which are represented by a microscope, binoculars, a camera, clock, etc.; An AC-dynamo terminal, An AC-dynamo connector, an I.C. regulator, a potentiometer base for light DIYA, A fuel relation, an exhaust system, and [various valves, such as an exhaust air gas valve and] suction system various pipes, An air intake nozzle snorkel, an intake manifold, a fuel pump, Engine-cooling-water joint, carburetor main body, a carburetor spacer, An exhaust gas sensor, a cooling water sensor, an oil temperature sensor, a throttle position sensor, A crankshaft position sensor, an air flow meter, a brake bat wear sensor, A thermostat base for air-conditioners, a heating warm air flow control valve, A brush electrode holder for radiator motors, a water pump impeller, Turbine ** yne, windshield-wiper-motor relation parts, DEYUSUTORIBYUTA, a starting switch, a starter relay, wire harness for transmission, a window OSSHA nozzle, an air conditioning panel switch board, A coil for fuel relation electromagnetism valves, a connector for fuses, horn terminals, It can use for motor vehicle associated parts, such as an electric equipment article electric insulating plate, a stepping motor rotor, a lamp socket, a lamp reflector, a lamp housing, a brake piston, a solenoid bobbin, an engine oil filter, and an ignition case, etc. When using as a film, a film for magnetic recording media, a photographic film, A film for capacitors, a film for electric insulation, a film for a package, a drafting film, As a film for ribbons, and a sheet use, an inside ceiling of a car, a door trim, It is useful in sound absorption putt, such as a pad material of a yne straw MENTO panel, a bumper and shock absorbing material of a side frame, and the bonnet reverse side, seat material, a pillar, a fuel tank, a brake hose, a nozzle for window washer liquid, tubes for air-conditioner refrigerants, and those periphery articles.

[0055]

[Working example]

Hereafter, although this invention is further explained in full detail according to an embodiment, the main point of this invention is not limited only to the following embodiments.

[0056]

Embodiment 1

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 793g (5.74 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 203g (1.09 mol), 115 g (1.04 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 103g (0.62 mol), the isophthalic acid 251g (1.51 mol), and the acetic anhydride 1052g (1.03 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) are prepared, Temperature up was carried out to 250 ** in 2.5 hours, and temperature up was carried out to 320 ** in 1.5 more hours after 1-hour maintenance after making it react at 150 ** for 2 hours, stirring under a nitrogen gas atmosphere. It decompressed to 1.0mmHg (133 Pa) after that in 1.5 hours, and also the reaction was continued for 30 minutes, and the polycondensation was completed. The final polymerization temperature FBT was 328 **. Next, the inside of a reaction vessel was pressurized at $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ (0.2MPa), polymer was breathed out in the strand shape thing via the cap with one circular delivery 5 mm in diameter, and it pelletized by the cutter.

[0057]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-1) p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 73-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 51-mol %, A terephthalate unit consists of 29-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm (melting point of liquid crystallinity polyester) is 285 **, It was the number average molecular weight 40,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s using the quantity-ized type flow tester was 50 Pa-s.

[0058]

After observation of the endothermic peak temperature (T_m1) observed when the melting point (T_m) measures polymer on the temperature-up conditions for 20 **/from a room temperature in differential calorimetric measurement, After holding for 5 minutes at the temperature of $1+20$ ** of $T_m(s)$, once cooling to a room temperature on the temperature fall conditions for 20 **/, it was considered as the endothermic peak temperature (T_m2) observed when it measures on the temperature-up conditions for 20 **/again.

[0059]

moreover -- a molecular weight uses pentafluoro phenol whose liquid crystallinity polyester is a meltable solvent -- GPC-LS (gel permeation chromatograph light scattering) -- it measured by law and a number average molecular weight and molecular weight distribution were searched for.

[0060]

The following evaluation after hot air drying was performed for the pellet of liquid crystallinity polyester.

(1) Gas yield

Loss on heating when TGA7 by apparatus-for-thermogravimetry PerkinElmer, Inc. was used and one pellet (about 10 mg) of liquid crystallinity polyester was held with the melting point of $+10$ ** of liquid crystallinity polyester under the nitrogen air current for 40 minutes was measured. The loss on heating of the liquid crystallinity polyester A-1 was 0.12%.

(2) The amount of foreign matters

Liquid crystallinity polyester was heated with the melting point of $+10$ **, the press film of 100-micrometer thickness was created, and the number of foreign matters of the size more than the 0.1-mm diameter in 20 mm x 20 mm around was counted. The number of foreign matters of the liquid crystallinity polyester A-1 was zero piece.

[0061]

Embodiment 2

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 829g (6.00 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 205g (1.10 mol), 99 g (0.90 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 66g (0.40 mol), the isophthalic acid 266g (1.60 mol), and the acetic anhydride 1052g (1.03 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) are prepared, Temperature up was carried out to 250 ** in 2.5 hours, and temperature up was carried out to 320 ** in 1.5 more hours after 1-hour maintenance after making it react at 150 ** for 2 hours, stirring under a nitrogen gas atmosphere. It decompressed to 1.0mmHg (133 Pa) after that in 1.5 hours, and also the reaction was continued for 30 minutes, and the polycondensation was completed. The final polymerization temperature FBT was 328 **. Next, the inside of a reaction vessel was pressurized at 2.0 kg/cm² (0.2MPa), polymer was breathed out in the strand shape thing via the cap with one circular delivery 5 mm in diameter, and it pelletized by the cutter.

[0062]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-2) p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 75-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 55-mol %, A terephthalate unit consists of 20-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and T_m is 276 **, It was the number average molecular weight 42,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was 55 Pa-s. The loss on heating of the liquid crystallinity polyester A-2 was 0.14%, and the number of foreign matters was zero piece.

[0063]

Embodiment 3

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 663g (4.80 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 266g (1.43 mol), 129 g (1.17 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 86g (0.52 mol), the isophthalic acid 346g (2.08 mol), And temperature up was carried out to 250 ** in 2.5 hours, and temperature up was carried out to 280 ** in 1 more hour after 1-hour maintenance after making it react at 150 ** for 2 hours,

having prepared the acetic anhydride 1052g (1.03 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total), and stirring under a nitrogen gas atmosphere. It decompressed to 1.0mmHg (133 Pa) after that in 1.5 hours, and also the reaction was continued for 30 minutes, and the polycondensation was completed. The final polymerization temperature FBT was 285 **. Next, the inside of a reaction vessel was pressurized at $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ (0.2MPa), polymer was breathed out in the strand shape thing via the cap with one circular delivery 5 mm in diameter, and it pelletized by the cutter.

[0064]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-3) p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 65-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 55-mol %, A terephthalate unit consists of 20-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 243 **, It was the number average molecular weight 25,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was 12 Pa-s. The loss on heating of the liquid crystallinity polyester A-3 was 0.09%, and the number of foreign matters was zero piece.

[0065]

Embodiment 4

Liquid crystallinity polyester A-1' was obtained by the same method as Embodiment 1 except the charge of the acetic anhydride having been 1075 g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total). Tm of liquid crystallinity polyester A-1' was 286 **, and it was the number average molecular weight 52,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and, as for the number of the melt viscosity measured in temperature [of 300 **], and 1,000/of shear rate s of the number of foreign matters, 90 Pa-s and loss on heating were one 0.18%.

[0066]

Embodiment 5

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 793g (5.74 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 203g (1.09 mol), 115 g (1.04 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 103g (0.62 mol), the isophthalic acid 251g (1.51 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) are prepared, After making it react at 150 ** for 3 hours, stirring under a nitrogen gas atmosphere, temperature up was carried out to 280 ** in 2 hours, after 1-hour maintenance, temperature up was carried out to 300 ** in 0.5 more hour, it held for 0.5 hour, and the polymer obtained by carrying out temperature up and holding for 0.2 hour to 330 ** in 0.5 hour was extracted. The grinder ground the extracted polymer, it put into the stainless steel tray by about 1-cm thickness, temperature up was carried out to 250 ** under the nitrogen air current in 2 hours, it held at 250 ** for 20 hours, and solid state polymerization was performed.

[0067]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-1'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 73-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 51-mol %, A terephthalate unit consists of 29-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 286 **, It was the number average molecular weight 55,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and, as for the number of the melt viscosity measured in temperature [of 300 **], and 1,000/of shear rate s of the number of foreign matters, 105Paands, and loss on heating were three 0.24%.

[0068]

Comparative example 1

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 829g (6.00 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 242g (1.30 mol), 77 g (0.70 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 66g (0.40 mol), the isophthalic acid 266g (1.60 mol), and the acetic anhydride 1052g (1.03 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) are prepared, Temperature up was carried out to 250 ** in 2.5 hours, and temperature up was carried out to

320 ** in 1.5 more hours after 1-hour maintenance after making it react at 150 ** for 2 hours, stirring under a nitrogen gas atmosphere. It decompressed to 1.0mmHg (133 Pa) after that in 1.5 hours, and also the reaction was continued for 30 minutes, and the polycondensation was completed. The final polymerization temperature FBT was 328 **. Next, the inside of a reaction vessel was pressurized at 2.0 kg/cm² (0.2MPa), polymer was breathed out in the strand shape thing via the cap with one circular delivery 5 mm in diameter, and it pelletized by the cutter.

[0069]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-4) p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 75-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 65-mol %, A terephthalate unit consists of 20-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 270 **, It was the number average molecular weight 40,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was 55 Pa-s. The loss on heating of the liquid crystallinity polyester A-4 was 0.25%, and the number of foreign matters was six pieces.

[0070]

Comparative example 2

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 829g (6.00 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 242g (1.30 mol), 77 g (0.70 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 66g (0.40 mol), the isophthalic acid 266g (1.60 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) are prepared, After making it react at 150 ** for 3 hours, stirring under a nitrogen gas atmosphere, temperature up was carried out to 280 ** in 2 hours, after 1-hour maintenance, temperature up was carried out to 300 ** in 0.5 more hour, it held for 0.5 hour, and the polymer obtained by carrying out temperature up and holding for 0.2 hour to 330 ** in 0.5 hour was extracted. The grinder ground the extracted polymer, it put into the stainless steel tray by about 1-cm thickness, temperature up was carried out to 250 ** under the nitrogen air current in 2 hours, it held at 250 ** for 20 hours, and solid state polymerization was performed.

[0071]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-4'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 75-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 65-mol %, A terephthalate unit consists of 20-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 275 **, It was the number average molecular weight 58,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and, as for the number of melt viscosity measured in temperature [of 300 **], and 1,000/of shear rate s of the number of foreign matters, 110Paands, and loss on heating were 15 0.44%.

[0072]

The comparative example 3

Stirring wings and a distillate pipe to a reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 884g (6.40 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 279g (1.50 mol), 33 g (0.30 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 100g (0.60 mol), the isophthalic acid 199g (1.20 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) were prepared, and liquid crystallinity polyester A-5'' was obtained like the comparative example 2.

[0073]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-5'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 78-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 83-mol %, A terephthalate unit consists of 33-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 310 **, It is the number average molecular weight 48,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient is 1 or less weight %, and the melt viscosity in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was not able to be measured. Loss on heating was 0.59% and the number of foreign matters was 39 pieces.

[0074]

Comparative example 4

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 773g (5.60 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 186g (1.00 mol), 132 g (1.20 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 216g (1.30 mol), the isophthalic acid 150g (0.90 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) were prepared, and liquid crystallinity polyester A-6'' was obtained like the comparative example 2.

[0075]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-6'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 72-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 46-mol %, A terephthalate unit consists of 59-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 364 **, It is the number average molecular weight 47,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient is 1 or less weight %, and the melt viscosity in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was not able to be measured. Loss on heating was 0.84% and the number of foreign matters was 63 pieces.

[0076]

Comparative example 5

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 744g (5.39 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 71g (0.38 mol), 211 g (1.92 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 91g (0.55 mol), the isophthalic acid 292g (1.76 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) were prepared, and liquid crystallinity polyester A-7'' was obtained like the comparative example 2.

[0077]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-7'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 70-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 17-mol %, A terephthalate unit consists of 24-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 290 **, It was the number average molecular weight 39,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient was 1 or less weight %, and the melt viscosity measured in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was 65 Pa-s. Loss on heating was 0.49% and the number of foreign matters was 30 pieces.

[0078]

Comparative example 6

Stirring wings and a distillate pipe to the reaction vessel of 4L which it had The para-hydroxybenzoic acid 829g (6.00 mol), The 4,4'-dihydroxybiphenyl 205g (1.10 mol), 99 g (0.90 mol) of hydroquinone, The terephthalic acid 133g (0.80 mol), the isophthalic acid 199g (1.20 mol), and the acetic anhydride 1075g (1.05 Eq of the phenolic hydroxyl group sum total) were prepared, and liquid crystallinity polyester A-8'' was obtained like the comparative example 2.

[0079]

p-oxybenzoate unit this liquid crystallinity polyester (A-8'') p-oxybenzoate unit, To the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit, 75-mol %, A 4,4'-dihydroxybiphenyl unit to the sum total of a 4,4'-dihydroxybiphenyl unit and a 1,4-dioxy benzene unit 55-mol %, A terephthalate unit consists of 40-mol % to the sum total of a terephthalate unit and an isophthalate unit, and Tm is 315 **, It is the number average molecular weight 41,000, and a with a molecular weight of less than 1,000 ingredient is 1 or less weight %, and the melt viscosity in temperature [of 300 **] and 1,000/of shear rate s was not able to be measured. Loss on heating was 0.55% and the number of foreign matters was 57 pieces.

[0080]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
液晶性ポリエステル	A-1	A-2	A-3	A-1'	A-1''	A-4	A-4''	A-5''	A-6''	A-7''	A-8''
構造単位(I) (モル)	5.74	6.00	4.80	5.74	5.74	6.00	6.00	6.40	5.60	5.39	6.00
構造単位(II) (モル)	1.09	1.10	1.43	1.09	1.09	1.30	1.30	1.50	1.00	0.38	1.10
構造単位(III) (モル)	1.04	0.90	1.17	1.04	1.04	0.70	0.70	0.30	1.20	1.92	0.90
構造単位(IV) (モル)	0.62	0.40	0.52	0.62	0.62	0.40	0.40	0.60	1.30	0.55	0.80
構造単位(V) (モル)	1.51	1.60	2.08	1.51	1.51	1.60	1.60	1.20	0.90	1.76	1.20
無水酢酸 (当量)	1.03	1.03	1.03	1.05	1.05	1.03	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
[I]/[I+II+III] (モル%)	73	75	65	73	73	75	75	78	72	70	75
[II]/[II+III] (モル%)	51	55	55	51	51	65	65	83	46	17	55
[IV]/[IV+V] (モル%)	29	20	20	29	29	20	20	33	59	24	40
T _m (°C)	285	276	243	286	286	270	275	310	364	290	315
数平均分子量	40,000	42,000	25,000	52,000	55,000	40,000	58,000	48,000	47,000	39,000	41,000
溶解粘度 (Pa·s)	50	55	12	90	105	55	110	測定不可	測定不可	65	測定不可
備考					固相重合		固相重合	固相重合	固相重合	固相重合	固相重合
ガス発生量 (%)	0.12	0.14	0.09	0.18	0.24	0.25	0.44	0.59	0.84	0.49	0.55
異物量 (個)	0	0	0	1	3	6	15	39	63	30	57

[0081]

Liquid crystallinity polyester of this invention is understood that there are few gas yields and foreign matters substantially compared with liquid crystallinity polyester of a comparative example so that clearly also from Table 1.

[0082]

Embodiments 6-11, the comparative examples 7-11

With the Japan Steel Works TEX30 type biaxial extrusion machine provided with the side feeder, liquid crystallinity polyester 100 weight section obtained by the embodiment and the comparative example is supplied from a hopper, the filler (Nippon Electric Glass glass chopped strand ECS-03 — T-790 DE/P) of the loadings shown in Table 2 The fiber length of 3.2 mm, and single fiber 6.6 micrometers in diameter were supplied from the side, the heater preset temperature of the cylinder was adjusted so that resin temperature might become the melting point of +10 **, melt kneading was carried out on condition of screw-speed 100r.p.m, and it was considered as the pellet. The following evaluation after hot air drying was performed.

[0083]

(3) Flexural strength

A die temperature on the **** Kness **-** injection molding machine pro mats 40/25 (made by Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) 90 **, The cylinder temperature was set as the melting point of +10 **, mold goods with a 12.7 mm [in width] x150-mm x thickness of 3.2 mm were injection molded on condition of 1st speed 1 pressure (they are 99% of an injection speed, and injection pressure minimum filling pressure+5 kgf/cm²), and flexural strength was measured according to ASTM D790. [in length]

[0084]

(4) Light-gage mobility

A die temperature on the **** Kness **-** injection molding machine pro mats 40/25 (made by Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) 90 **, Set a cylinder temperature as the melting point of +10 **, and a metallic mold with a 12.7 mm [in width] x150-mm x thickness of 0.5 mm is used, [in length] It fabricated by 99% of an injection speed, and injection pressure 500 kgf/cm² (49MPa), and it was evaluated whether the resin which flowed from the side gate established in one end would be filled up in the length direction of mold goods till the place of what mm. The filling length (stick flow length) who evaluated is the length to the position with which it is filled up crosswise [of flow mold goods] thoroughly.

[0085]

(5) Blistering incidence rate

A die temperature on the Sumitomo NESUTARU injection molding machine pro mats 40/25 (made by Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) 90 **, Cylinder temperature was set as the melting point of +10 **, it is on condition of [high-speed] injection-speed 250 mm/s, 100 of rod-like mold goods with a 127mm by 12.7mm x thickness of 3.2 mm were fabricated, and the number of blistering produced in mold goods was evaluated.

[0086]

(6) Random short incidence rate

With a FANUC, LTD. make ROBOSHOTTO alpha30c type injection molding machine, the die temperature of 90 **, It was set as the cylinder-temperature melting point of +10 **, 5000 shot molding was performed using the 0.8-mm pitch 100 core fine pitch connector (insulator) public-funds type shown in drawing 1, and the shot number which the short shot by being un-filled up generated was evaluated.

[0087]

Drawing 1 The plan of the insulator of the above-mentioned fine pitch connector (receptacle) (a), It is a side view (b) and a bottom view (c), and the outside of an insulator is 48 mm in 5 mm [in width] x3-mm x length, and 1. side attachment wall, 2. gate, 3. contact press fit hole, and 4. contact pitch are provided in the insulator. [in height]

4. A contact pitch is 0.8 mm and a side attachment wall is 2-mm thickness.

[0088]

[Table 2]

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
液晶性ポリエステル 充填材 配合量 (重量部)	A-1 — —	A-1 GF 45	A-1 GF 90	A-2 GF 45	A-3 GF 45	A-1" GF 45	A-4 GF 45	A-5" GF 45	A-6" GF 45	A-7" GF 45	A-8" GF 45
曲げ強度 (MPa)	156	182	195	175	162	180	155	151	133	140	152
薄肉流動性 (mm)	150	98	74	95	98	81	73	55	42	56	59
フクレ発生率 (%)	0	0	0	0	3	1	1	23	33	33	27
ランダムショット発生率 (%)	0	0	0	0	0	1	3	5	8	5	7

GF : ガラス繊維 (チョップドストランド)、配合量 : 液晶性ポリエステル 100 重量部に対して

[0089]

It turns out that liquid crystallinity polyester of this invention and a liquid crystallinity polyester composition have a blistering incidence rate and a low random short incidence rate compared with the liquid crystallinity polyester composition of a comparative example so that clearly also from Table 2, and it excels in a moldability, and excels in flexural strength and light-gage mobility.

[0090]

Embodiments 12-14, the comparative example 12

After carrying out the dry blend of liquid crystallinity polyester 60 weight section and polyphenylene sulfide (linear type "TORERINA" by Toray Industries, Inc. "M2588") 40 weight section which were obtained by the embodiment and the comparative example with the Japan Steel Works TEX30 type biaxial extrusion machine provided with the side feeder, it supplies from a hopper, filler 45 weight section (Nippon Electric Glass glass chopped strand ECS-03 -- T-790 DE/P) The fiber length of 3.2 mm, and single fiber 6.6 micrometers in diameter were supplied from the side, the heater preset temperature of the cylinder was adjusted so that resin temperature might become the melting point of +10 °C of liquid crystallinity polyester, melt kneading was carried out on condition of screw-speed 100r.p.m, and it was considered as the pellet of the thermoplastic resin composition. Evaluation of flexural strength and light-gage mobility was performed by the same method as the account of hot-air-drying Gokami.

[0091]

[Table 3]

表 3

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 12
液晶性ポリエステル, 配合量 (重量部) 熱可塑性樹脂, 配合量 (重量部) 充填材, 配合量 (重量部)	A-1, 60 PPS, 40 GF, 45	A-2, 60 PPS, 40 GF, 45	A-3, 60 PPS, 40 GF, 45	A-4, 60 PPS, 40 GF, 45
曲げ強度 (MPa) 薄肉流動性 (mm)	121 55	115 51	100 54	83 20

PPS: ポリフェニレンスルフィド

[0092]

It turns out that the thermoplastic resin composition of this invention is excellent in compatibility compared with the thermoplastic resin composition of a comparative example so that clearly also from Table 3, and it excels in flexural strength and light-gage mobility.

[0093]

Comparative examples 13-16

liquid crystallinity -- polyester -- ***** -- A -five -- " (comparative example 13) -- A -six -- " (comparative example 14) -- A -seven -- " (comparative example 15) -- A -eight -- " (comparative example 16) -- having used it -- except -- a comparative example -- 12 -- being the same -- a method -- a thermoplastic resin composition -- melt kneading -- it was going to obtain -- although. Only the pellet with which the surface which liquid crystallinity

polyester decomposes and has not fully been mixed by the interaction between both resin under high temperature service was rough was obtained.

[0094]

[Effect of the Invention]

Since generating gas and a foreign matter are excellent in a moldability few and excellent in mobility with high intensity, liquid crystallinity polyester of this invention is preferred as injection molding materials, such as an electric electronic component.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the plan (a), side view (b), and bottom view (c) of the insulator of a fine pitch connector (receptacle) fabricated in the embodiment.

[Explanations of letters or numerals]

1. Side attachment wall
2. Gate
3. Contact press fit hole
4. Contact pitch

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the plan (a), side view (b), and bottom view (c) of the insulator of a fine pitch connector (receptacle) fabricated in the embodiment.

[Explanations of letters or numerals]

1. Side attachment wall
2. Gate
3. Contact press fit hole
4. Contact pitch

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

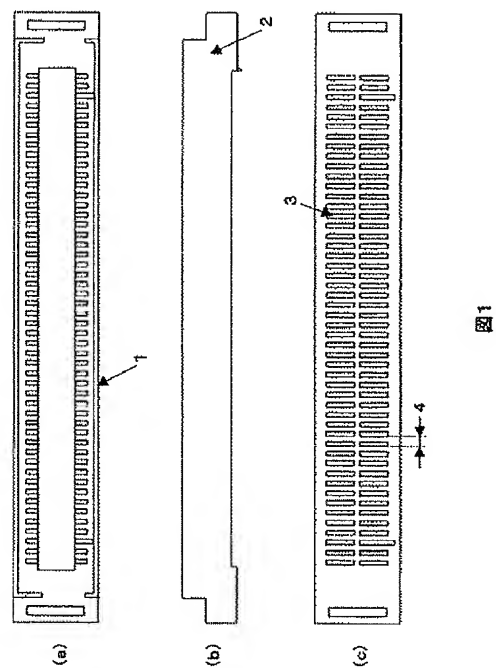
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]